

HIANY MEHL

“Nanocompósitos Formados por Nanotubos de Carbono, Nanopartículas de Prata e Polianilina: Síntese e Caracterização.”

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador(a): Profa. Dra. Marcela Mohallem Oliveira

Curitiba
2011

Agradecimentos

- ◆ A Deus;
- ◆ A profa. Dra. Marcela M. Oliveira pela orientação, amizade, paciência e auxílio no meu mestrado.
- ◆ Ao professor Aldo J. G. Zarbin pela co-orientação e por ter concedido um espaço em seu laboratório para o desenvolvimento deste trabalho;
- ◆ Ao prof. Fernando Wypych por ter participado da banca de qualificação;
- ◆ As profas. Leni Campos Akcelrud e Iara por terem aceito o convite para participar da banca de defesa.
- ◆ A todos os professores e amigos do LabQAM;
- ◆ Em especial ao GQM: Sérgio, Edson, Eduardo, Carolina, Samantha, Adir, Elias, Rodrigo;
- ◆ Ao PIPE;
- ◆ Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica – LNLS;
- ◆ A todos do corpo técnico administrativo da UFPR;
- ◆ A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho;
- ◆ À CAPES, pela bolsa de estudos, Rede de Materiais Nanoestruturados e ao INCT pelo auxílio financeiro;
- ◆ A todos meus amigos que fazem parte da minha vida e aos novos que fiz aqui em Curitiba durante esse período;
- ◆ A minha prima Mariana e minha tia Regina pelo apoio, compreensão, amor e carinho durante esse período;
- ◆ À toda a minha família, minha mãe Terezinha (in memoriam), Madalena, Luciana, por todo o amor, apoio e compreensão que sempre me dedicaram, meu irmão Henry, minha irmã Helluany, meu sobrinho Heron e em especial ao meu pai que além do amor e da compreensão, fez tudo o que foi possível para o meu crescimento;

ÍNDICE

Lista de Abreviaturas e siglas.....	iii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	xiv
Resumo	xvi
Abstract.....	xvii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Nanotecnologia e Nanomaterias.....	1
1.2. Nanotubos de Carbono (NTCs).....	3
1.3. NTCs: aplicações.....	11
1.4. Nanopartículas Metálicas.....	12
1.5. Nanopartículas de Prata.....	20
1.6. Polímeros Condutores.....	23
1.7. Polímeros Condutores: A Polianilina.....	27
1.8. Compósitos formados com Polímeros Condutores.....	35
2. OBJETIVOS.....	38
2.1. Objetivos Gerais.....	38
2.2. Objetivos Específicos.....	38
3. EXPERIMENTAL.....	39
3.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono.....	39
3.2. Tratamento e Funcionalização dos NTC.....	40
3.3. Síntese dos nanocompósitos: NTC/NPs Ag ⁰ /PANI.....	40
3.4. Técnicas de caracterização.....	43
3.4.1. Difractometria de Raio x.....	43
3.4.2. Espectroscopia Raman com resolução espacial.....	43
3.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
3.4.4. Análise termogravimétrica.....	44
3.4.5. Voltametria cíclica.....	44
3.4.6. Microscopia eletrônica de transmissão.....	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45

4.1.	Pré -tratamento e Funcionalização dos NTCs.....	45
4.2.	Nanocompósitos formados por Nanotubos de carbono, Nanopartículas de Ag e Polianilina.....	52
4.3.	Obtenção dos Nanocompósitos – Variação na concentração de HNO ₃	54
4.3.1.	Obtenção dos Nanocompósitos – Variação na concentração de HNO ₃ com 120h de reação.....	73
4.4.	Nanocompósitos obtidos na ausência do AgNO ₃	82
4.5.	Nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina.....	92
4.6.	Nanocompósitos obtidos com variação na concentração do AgNO ₃	98
4.7.	Nanocompósitos obtidos com a variação na concentração do monômero anilina e AgNO ₃ concomitantemente.....	103
5.	CONCLUSÕES.....	107
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	108
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109

Lista de Abreviaturas e siglas

An - anilina

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

cfc – cúbico de fase centrada

col – colaboradores

CVD – Deposição química de vapor

°C – graus centígrados

DRX – difração de raio x

E_{rel} – energia de relaxação

FTO – óxido de estanho dopado com flúor

h – horas

(hkl) – índices de Miller

MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de carbono de múltiplas camadas)

MET – microscopia eletrônica de transmissão

nm – nanômetros

mg – miligrama

mL – mililitro

μL – microlitro

NPs – nanopartículas

NTC – nanotubos de carbono

PANI – polianilina

PC – polímero condutor

PVG – Porous Vycor Glass (vidro poroso Vycor)

s - segundos

SERS – Surface Enhanced Raman Scattering

SWCNTs – Single-Walled Carbon Nanotubes (nanotubos de camada única)

TGA – análise termogravimétrica

u.a. – unidade arbitrária

UV-Vis – ultra violeta-visível

λ – comprimento de onda

v – estiramento

β – deformação

Å – angstrom

θ – ângulo

vs - *versus*

Lista de Figuras

Figura 1: Diagrama esquemático representativo de nanotubos de carbono (a) de parede simples, (b) de paredes múltiplas, (c) agregados de NTCs.....	3
Figura 2: Diagrama esquemático dos Nanotubos de Carbono do tipo (a) armchair, (b) zigzag, (c) quiral.....	4
Figura 3: Diagrama esquemático mostrando a folha de grafeno, as formas que uma folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo.....	4
Figura 4: Densidade de estados eletrônicos para SWNTs (a) semicondutores e (b) metálicos. Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais π^*) acima do nível de Fermi.....	5
Figura 5: Tipos de ensaios mecânicos que podem ser realizados em NTCs (a) tensão axial, (b) compressão axial, (c) flexão simétrica, (d) compressão radial, (e) flexão elástica, (f) deformação de Euler.....	6
Figura 6: Representação esquemática de um reator CVD. O reator usa um forno de duas zonas e um precursor líquido.....	8
Figura 7: Imagens de MET dos NTCs produzidos no substrato de PVG: (a)-(c) obtidos da pirólise do ferroceno puro; (d)-(f) obtidos da pirólise da mistura ferroceno- $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	8
Figura 8: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanotubos de carbono organizados. (a) blocos sintetizados em substrato contendo catalisador, em $250 \times 250 \mu\text{m}$, e (b) $38 \times 38 \mu\text{m}$. (c) visão lateral em (b). (d) Zoom da imagem (c) mostrando torres “gêmeas” de nanotubos. (e) topos das torres. (f) Imagem de MEV mostrando que os tubos estão altamente alinhados. (g) Imagem de MET de MWNTs crescidos em várias torres.....	9

Figura 9: Representação da evolução dos estados eletrônicos em um semicondutor, passando de um átomo até o sólido estendido.....	12
Figura 10: Ilustração do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas coloidais.....	14
Figura 11: Representação dos mecanismos existentes para estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada passivadora.....	14
Figura 12: (a) Imagens de MET das NPs de Au passivadas por dodecanotiol em modo baixa resolução (b) e em modo alta resolução.....	15
Figura 13: Imagens de MET das amostras de NPs de Pt e seus respectivos histogramas de tamanho (a) tempo de redução de 30s, (b) tempo de redução de 60s.....	16
Figura 14: (A), (B) Imagens de MET da amostra de NPs de Ni e (C) o histograma da distribuição de tamanhos desta amostra.....	17
Figura 15: Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta à excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa à partícula.....	18
Figura 16: Imagens de MET (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (e) do aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e (f) com o aumento no tamanho lateral dos prismas.....	18
Figura 17: (a) Imagem das dispersões de nanobastões de ouro e prata preparados através de reações fotoquímicas, (b) espectros UV-Vis correspondentes. A diferença entre as soluções está na concentração de nitrato de prata adicionada no sistema contendo partículas de ouro	

(15,8, 23,7, 31,5 μL) e ainda no tempo de fotoreação (30 e 54 h), (c) imagens de MET das amostras em modos baixa e alta resolução.....	19
Figura 18: Imagens de MET das nanopartículas de Ag dispersas em polianilina.....	21
Figura 19: Imagens de (a) MEV e (b) MET dos nanocompósitos Ag/polianilina.....	21
Figura 20: Imagens de MET das NPs de prata (a) em baixa resolução e (b) em alta resolução.....	22
Figura 21: Imagens de MET de amostra da bactéria <i>P. aeruginosa</i> (a) amostra de controle, sem tratamento com NPs de Ag, (b) e (c) amostras previamente tratadas com NPs de prata.....	22
Figura 22: Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores.....	24
Figura 23: Algumas aplicações dos polímeros condutores.....	24
Figura 24: Ilustração da estrutura de banda de uma cadeia polimérica no caso de (a) processo de ionização vertical e (b) formação de um pôlaron positivo.....	25
Figura 25: Ilustração da formação de um estado pôlaron, associada a uma distorção do retículo (estrutura quinóide) em uma cadeia de polipirrol.....	26
Figura 26: Ilustração da formação de um estado bipôlaron, associada a uma distorção do retículo em uma cadeia de polipirrol.....	26
Figura 27: Estruturas das poli(anilinas) na forma básica.....	27
Figura 28: Representação das formas mais comuns da Polianilina (PANI).....	28
Figura 29: Voltamograma cíclico da polianilina apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}).....	28

Figura 30: Equilíbrio redox e ácido-base da Pani.....	29
Figura 31: Esquema de protonação ácida da polianilina. (A^- identifica ânions).....	30
Figura 32: Correlações entre a viscosidade de solução de PANI dopada com ácido canforsulfônico em clorofórmio e <i>m</i> -cresol, e o espectro eletrônico, condutividade, constante dielétrica e difratogramas de raios-x dos filmes.....	31
Figura 33: Formação do cátion radical.....	32
Figura 34: Formas ressonantes do cátion radical.....	32
Figura 35: Polimerização oxidativa da anilina.....	33
Figura 36: Imagens de MET de NTCs encapsados com PANI (imagem à esquerda) e NPs de Ag envoltas com PANI.....	34
Figura 37: Ilustração esquemática do aparato utilizado na síntese dos NTCs.....	39
Figura 38: Esquema do tratamento e funcionalização dos NTCs com peróxido de hidrogênio.....	40
Figura 39: Ilustração dos NTCs com suas paredes funcionalizadas.....	45
Figura 40: Difratograma de raios X dos NTC (a) <i>pristine</i> (não tratados) contendo a identificação dos picos e (b) difratograma dos NTC tratados.....	46
Figura 41: Espectros Raman ($\lambda = 632,8$ nm) (a) dos NTCs <i>pristine</i> (não tratados) e (b) NTCs tratados com H_2O_2	48
Figura 42: Análise termogravimétrica (a) dos NTCs <i>pristine</i> e (b) NTCs tratados.....	50

Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, (a) e (b) NTCs <i>pristine</i> e (c) e (d) NTCs <i>tratados</i>	51
Figura 44: Reação esquemática proposta para formação das NPs de Ag e PANI.....	53
Figura 45: Difratoogramas de raios X dos nanocompósitos obtidos com variação da concentração do ácido nítrico no meio reacional: (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--.....	55
Figura 46: Espectros Raman ($\lambda = 632,8$ nm) dos (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--. Detalhe da região entre 1400-1800 cm^{-1} , (f) An1Ag0,1Ac++, (g) An1Ag0,1Ac+, (h) An1Ag0,1Ac-, (i) An1Ag0,1Ac--.....	57
Figura 47: Estruturas de reticulações (a) Safranina O (fenazina em corantes) e (b) Nile Blue (oxazina em corantes).....	59
Figura 48: Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência, ($\lambda = 632,8$ nm) (a) An1Ag0,1Ac++, (b) An1Ag0,1Ac+, (c) An1Ag0,1Ac-, (d) An1Ag0,1Ac--.....	61
Figura 49: Representação das estruturas de cadeias de polianilina com diferentes ângulos de torção. Cadeias mais planares são representadas na parte superior.....	62
Figura 50: Espectros Raman ($\lambda = 514,3$ nm) dos (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--.....	63
Figura 51: Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência, na linha de excitação verde (514,3 nm) (a) An1Ag0,1Ac++, (b) An1Ag0,1Ac+, (c) An1Ag0,1Ac-, (d) An1Ag0,1Ac--.....	64

Figura 52: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--, com 24h de reação.....66

Figura 53: Espectros na região do infravermelho (A) entre 4000-4000 cm^{-1} e (B) entre 2000-700 cm^{-1} , dos NTCs (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--, com 24h de reação.....68

Figura 54: Imagens de MET da amostra An1Ag0,1Ac++.....69

Figura 55: Imagens de MET da amostra An1Ag0,1Ac--.....70

Figura 56: Voltamogramas cíclicos do NTC *tratado* (a) e nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--, coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV.⁻¹.....71

Figura 57: Voltamograma cíclico típico de polianilina (sal esmeraldina) com velocidade de varredura 50mV/s.....72

Figura 58: Difrátogramas de raios X (a) NTCs, e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120.....74

Figura 59: (I) Espectros Raman dos NTCs (a) e dos nanocompósitos obtidos com 120h de reação, (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120 e (II) detalhe região ampliada entre 1400-1700.....76

Figura 60: Espectros Raman dos nanocompósitos (a) An1Ag0,1Ac++120, (b) An1Ag0,1Ac+120, (c) An1Ag0,1Ac-120, (d) An1Ag0,1Ac--120 na região de baixa frequência.....77

Figura 61: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120.....78

Figura 62: Espectros na região do infravermelho (A) entre 4000-4000 cm^{-1} e (B) entre 2000-700 cm^{-1} , dos NTCs (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120.....80

Figura 63: Voltamogramas cíclicos dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120, coletados em HNO_3 1 mol.L^{-1} , com velocidade de varredura de 10 mV^{-1} 81

Figura 64: Difrátogramas de raios X das amostras com variação na concentração do ácido mas sem a presença do AgNO_3 , (a) NTCs, (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--.....83

Figura 65: Difrátogramas de raios X (a) dos NTCs tratados (b) NTCs tratados com ácido nítrico por 24h e (c) 120h de reação.....85

Figura 66: Espectros Raman dos (a) NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--, sem a presença do AgNO_386

Figura 67: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac-- com 24h de reação.....87

Figura 68: Espectros na região do infravermelho dos NTCs (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--, com 120h de reação, sem a presença de AgNO_389

Figura 69: Imagens de MET da amostra An1Ac-- na ausência do AgNO_389

Figura 70: Voltamogramas das amostras obtidas na ausência de AgNO_3 com 24h de reação, (a) NTC, (b) An1Ac^{++} , (c) An1Ac^+ , (d) An1Ac^- , (e) An1Ac^{--} . Todos coletados em HNO_3 1 mol.L^{-1} , com velocidade de varredura de 10 mV^{-1}	91
Figura 71: Difrátogramas de raios X dos nanocompósitos (a) An1Ag0,1Ac^{--} e (b) $\text{An0,05Ag0,1Ac}^{--}$	92
Figura 72: Espectros Raman das amostra (a) An1Ag0,1Ac^{--} e (b) $\text{An0,05Ag0,1Ac}^{--}$	93
Figura 73: Curva TG da amostra $\text{An0,05An0,1Ac}^{--}$	94
Figura 74: Espectros na região do infravermelho (a) dos NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac^{--} e (c) $\text{An0,05Ag0,1Ac}^{--}$	95
Figura 75: Imagens de MET da amostra $\text{An0,05Ag0,1Ac}^{--}$	96
Figura 76: Voltamogramas cíclicos do NTCs (a) e das amostras An1Ag0,1Ac^{--} (b) e $\text{An0,05Ag0,1Ac}^{--}$ (c). Todos coletados em HNO_3 1 mol.L^{-1} , com velocidade de varredura de 10 mV^{-1}	97
Figura 77: Difrátogramas de raios X das amostras An1Ag0,1Ac^{--} e An1Ag0,005Ac^{--}	98
Figura 78: Espectros Raman das amostras (a) An1Ag0,1Ac^{--} e (b) An1Ag0,05Ac^{--} , na região entre $200\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$	99
Figura 79: Curva termogravimétrica do nanocompósito An1Ag0,005Ac^{--}	100
Figura 80: Espectros na região do infravermelho (a) dos NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac^{--} e (c) An1Ag0,005Ac^{--}	101
Figura 81: Imagens de MET da amostra An1Ag0,005Ac^{--}	101

Figura 82: Voltamogramas cíclicos do (a) NTCs e das amostras (b) An1Ag0,1Ac-- e (c) An1Ag0,005Ac--(c). Todos coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV⁻¹.....102

Figura 83: Difrátogramas de raios X das amostras (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An0,1Ag0,01Ac--103

Figura 84: Espectroscopia Raman das amostra (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An0,1Ag0,01Ac--, com variação na anilina e no AgNO_3 concomitantemente.....104

Figura 85: Voltamogramas cíclicos (a) do NTCs e das amostras An1Ag0,1Ac-- (b) e An1Ag0,005Ac--(c), coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV⁻¹105

Lista de Tabelas

Tabela 1: Relação dos principais procedimentos para purificação de NTC e suas características.....	10
Tabela 2: Siglas de cada uma das amostras e respectivamente condições experimentais de cada amostra de nanocompósitos NTC/NPs Ag/ PANI.....	42
Tabela 3: Atribuição-tentativa das análises de difração de raio x dos NTCs antes e após tratamento com H ₂ O ₂	47
Tabela 4: Atribuições dos valores de 2 θ e os planos hkl relacionados à prata metálica.....	55
Tabela 5: Largura à meia altura do pico (111) da prata cfc e tamanho médio das nanopartículas das amostras sintetizadas com variação na concentração do HNO ₃ no meio reacional.....	56
Tabela 6: Atribuição-tentativa dos espectros Raman dos nanocompósitos na região 200 – 3000 cm ⁻¹	60
Tabela 7: Atribuições-tentativas dos espectros Raman dos nanocompósitos na região 200 – 3000 cm ⁻¹	62
Tabela 8: Dados das curvas termogravimétrica dos NTCs e dos nanocompósitos.....	67
Tabela 9: Atribuições-tentativas das bandas dos espectros na região do infravermelho.....	69
Tabela 10: Largura à meia altura dos picos e tamanho médio das nanopartículas, dos nanocompósitos obtidos com tempo de reação de 120h.....	74

Tabela 11: Dados das curvas termogravimétrica dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com 120h de reação.....	79
Tabela 12: Atribuições-tentativas das bandas dos espectros na região do infravermelho.....	80
Tabela 13: Cálculo de relação de intensidade entre o carbono e ferro presente nas amostras com ausência do AgNO_3	84
Tabela 14: Cálculo de relação de intensidade entre o carbono e o ferro presente, nas amostras de NTCs depois das reações com HNO_3 durante 24 e 120h.....	85
Tabela 15: Dados resumidos retirados dos termogramas dos nanocompósitos.....	88
Tabela 16: Tamanho médio das NPs dos nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina.....	93
Tabela 17: Dados dos termogramas dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com a variação na concentração de anilina.....	95
Tabela 18: Tamanho médio das NPs nas amostras produzidas com variação na concentração do AgNO_3	99
Tabela 19: Dados dos termogramas dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com a variação na concentração de AgNO_3	100
Tabela 20: Tamanho médio das NPs de prata nos nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina e do AgNO_3 concomitantemente.....	104

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de novos nanocompósitos constituídos por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina, obtidos em rota única de síntese, onde o AgNO_3 é o agente oxidante para a formação da polianilina, sendo consequentemente reduzido à prata metálica. Dessa forma, a polianilina e as nanopartículas de prata foram sintetizadas concomitantemente.

Várias amostras foram sintetizadas, com variação na concentração dos reagentes (anilina, AgNO_3 e HNO_3). Todas as amostras obtidas neste trabalho foram caracterizadas através do uso das técnicas de difratometria de raios x, espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, voltametria cíclica e microscopia eletrônica de transmissão. Os resultados obtidos indicaram a formação dos nanocompósitos com características e morfologias diferentes em cada caso.

Abstract

The present work aimed to develop new ternary nanocomposites consisting of carbon nanotubes, silver nanoparticles and polyaniline obtained in one pot synthesis. In this procedure, AgNO_3 is the oxidizing agent for the polyaniline formation, is therefore reduced to metallic nanoparticulate silver. Thus, polyaniline and silver nanoparticles were synthesized simultaneously, which allows a very intimate contact between components.

Several samples were synthesized with variation in reagent concentration (aniline, AgNO_3 and HNO_3). Samples were characterized by x-ray diffraction, Raman and infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, cyclic voltametry and transmission electron microscopy. The results indicated the formation of nanocomposites with different morphologies and characteristics which were found to be dependent on synthesis conditions in summary.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanotecnologia e Nanomateriais

A ciência e a tecnologia em nanoescala têm atraído muita atenção nos últimos anos, em função da expectativa quanto ao impacto que os materiais nanoestruturados podem causar em diversas áreas. A nanotecnologia de uma forma geral corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação de átomos, ao passo que a nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas, em uma escala nanométrica de tamanho. Um nanômetro (nm) é um metro dividido por um bilhão, ou seja, 1 nm é igual a 10^{-9} m. Para se ter uma base de comparação, o diâmetro de um fio de cabelo humano é 100.000 vezes maior do que um nanômetro.^[1,2]

Por definição, os materiais nanoestruturados apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, e nesta escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico^[1-3]. Em outras palavras, todas as propriedades dos materiais (ópticas, elétricas, magnéticas, de transporte, catalíticas, etc), da forma pela qual as conhecemos, manifestam-se a partir de um determinado tamanho, chamado crítico. Quando as partículas desse material estão abaixo deste tamanho crítico, tais propriedades tornam-se diferenciadas, sendo que, para uma mesma propriedade, o tamanho crítico é diferente para diferentes materiais. Além disso, quando abaixo do tamanho crítico, as propriedades do material dependem também da forma das partículas que o constituem, ou seja, nanopartículas esféricas tem propriedades diferentes das nanopartículas na forma de bastão.^[2,4]

Deve-se destacar, que não basta um material estar em escala nanométrica para ser um nanomaterial, e sim, além de estar em escala nanométrica ele deve estar abaixo de seu tamanho crítico, e com isso, possuir propriedades diferentes do seu estado “bulk”. Desta forma, podemos definir nanomateriais como sendo materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades.^[1-3]

Muitos exemplos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono (NTCs), nanopartículas metálicas (NPs), nanopartículas de óxidos de metais de transição, nanoemulsões, etc, já podem ser encontrados como componentes ativos em uma série de produtos atualmente no mercado, grandes empresas estão investindo enormes quantias no

desenvolvimento de memórias lógicas baseadas em nanotubos de carbono, nanofios de ouro e nanofitas de semicondutores^[2,4]. O objetivo é miniaturizar ainda mais os circuitos eletrônicos e abrir caminho para a era dos nanocircuitos. Materiais nanoestruturados também estão sendo estudados para melhorar a eficiência das células de energia alternativa, e um exemplo é a utilização de nanopartículas metálicas como novos catalisadores em células a combustível. As células solares baseadas em nanopartículas prometem aumentar a eficiência dos coletores de energia solar, fortalecendo a diversificação da matriz energética do planeta. Os materiais nanoestruturados prometem ainda grandes aplicações no setor aeroespacial devido às suas propriedades de resistência, leveza e estabilidade térmica, equipando aeronaves, foguetes, estações espaciais e plataformas de exploração planetária ou solar, o que, conseqüentemente, resulta em um grande número de inovações, produtos e riquezas.^[2, 4-5] E além do que foi dito anteriormente, temos ainda a possibilidade da combinação das propriedades dos nanomateriais com outros tipos de materiais, formando os chamados nanocompósitos.

Os compósitos representam uma classe de materiais onde duas ou mais substâncias combinadas passam a exibir propriedades únicas, que não são possíveis de serem obtidas a partir de seus componentes individuais. Quando pelo menos uma das fases constituintes do compósito possui uma de suas dimensões em escala nanométrica, este passa a ser denominado nanocompósito. Nanocompósitos podem ser formados pela combinação de diferentes materiais do tipo inorgânico-inorgânico ou orgânico-inorgânico (sendo este último chamado de materiais híbridos).^[6-7]

Nanocompósitos estão sendo projetados para as mais diversas finalidades, como a produção de plásticos que retardam a chama, que não riscam facilmente (para uso em óculos, por exemplo), materiais mais resistentes e leves (para revestimentos de garrafas), e vem sendo utilizados também em dispositivos eletroquímicos, fotovoltaicos, eletrocromáticos, etc.

Dentre os vários nanocompósitos, podemos destacar aqueles formados por nanopartículas metálicas (NPs) e polímeros condutores (PC)^[6, 8-10], e ainda os formados por nanotubos de carbono (NTCs) encapsulados por polímeros condutores^[11-12]. Nesta linha, a possibilidade de obtenção dos três materiais, NTCs, NPs e PCs combinados, poderiam trazer propriedades únicas com uma imensa gama de aplicações.^[13]

O interesse desse trabalho está na obtenção de nanocompósitos compostos por NTCs, polímeros condutores e NPs de prata. Uma breve abordagem teórica de cada um desses materiais será feita de forma específica nos itens a seguir.

1.2. Nanotubos de Carbono (NTCs)

Os Nanotubos de Carbono são estruturas únicas com propriedades mecânicas e eletrônicas notáveis. Essas novas estruturas foram mostradas em 1991 por Iijima,^[14] alguns anos após a descoberta do fullereno.

Em 1991, Iijima observou que na presença de vapor de carbono em altas temperatura e atmosfera de hélio, ocorreria a formação de tubos de carbono, que são materiais compostos por folhas de grafeno enroladas na forma de um cilindro fechado, com estrutura de pentágonos e hexágonos ligados entre si com hibridização do tipo sp^2 .^[14] Os nanotubos de carbono possuem usualmente uma faixa de diâmetros de poucos ângstrons a dezenas de nanômetros e podem ter comprimentos acima de centímetros.^[15-17]

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em dois grandes grupos, os de parede simples, compostos pelo enrolamento de uma única folha de grafeno, (SWCNT) (Figura 1a) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), que compreendem um conjunto de cilindros concêntricos com espaçamento entre suas camadas da mesma ordem do espaçamento encontrado no grafite (aproximadamente 0,34 nm) (Figura 1b)^[18,19]. Devido às forças intermoleculares de Van der Waals presentes entre os nanotubos de carbono, estes são geralmente encontrados na forma de agregados (bundles), (Figura 1c).

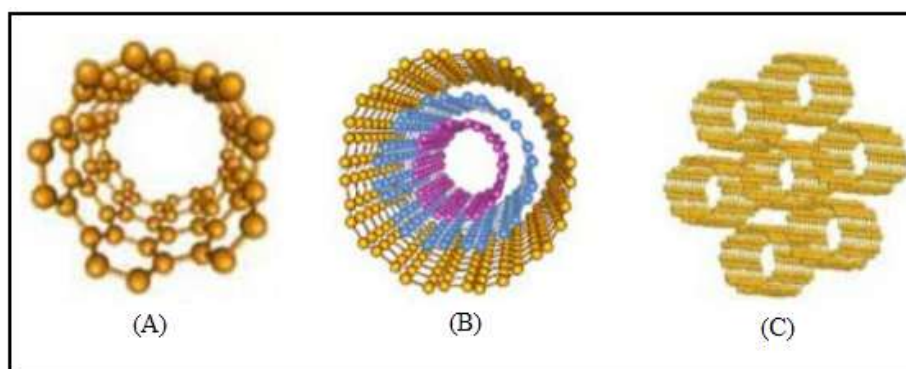


Figura 1: Diagrama esquemático representativo de nanotubos de carbono (a) de parede simples, (b) de paredes múltiplas, (c) agregados de NTCs.

O grande interesse em se estudar nanotubos de carbono, está relacionado às suas propriedades eletrônicas e estruturais magníficas, podendo resultar em várias aplicações em muitas atividades humanas, afetando grandes áreas da ciência e da tecnologia^[20].

Do ponto de vista estrutural, os Nanotubos de Carbono são definidos pelo seu diâmetro, comprimento e simetria axial. Existem diferentes tipos de nanotubos de carbono com diferentes simetrias axiais (quiralidade), dependendo da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular ^[21]. Assim, a maneira com que a folha de grafeno é enrolada determina a estrutura dos nanotubos e suas propriedades físicas, como pode ser visto nas Figuras 2 e 3, onde temos as três possibilidades de enrolamento da folha de grafeno, resultando em NTCs chamados armchair, zig-zag e quiral. ^[22]

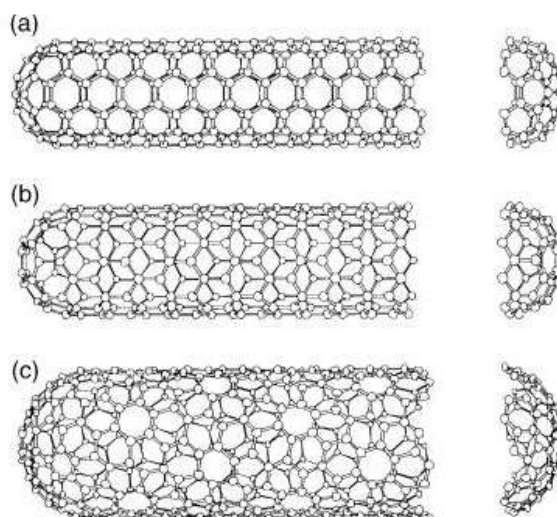


Figura 2: Diagrama esquemático dos Nanotubos de Carbono do tipo (a) armchair, (b) zig-zag, (c) quiral. ^[23]

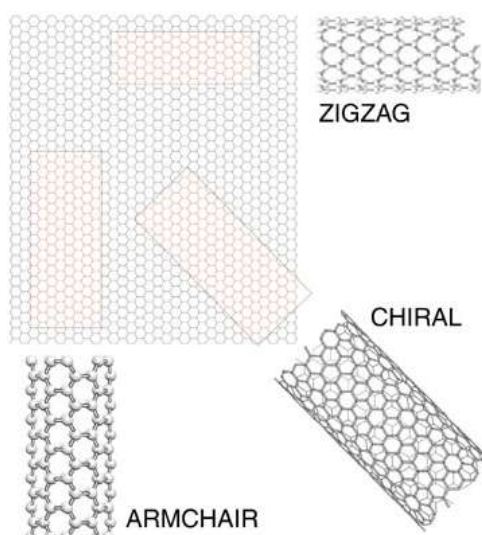


Figura 3: Diagrama esquemático mostrando uma folha de grafeno e as formas com que a folha pode ser enrolada através dos diferentes pontos no retículo, resultando em NTCs com diferentes quiralidades. ^[24]

Também as propriedades eletrônicas dos NTCs dependem diretamente do seu diâmetro e quiralidade, pois a maneira de enrolar a folha de grafeno influencia inteiramente na posição das bandas de valência e condução desse material.^[24] Desta forma, os NTCs apresentam comportamento metálico ou semicondutor, dependendo de sua quiralidade. Nanotubos tipo armchair são metálicos, os zig-zag e quirais, são semicondutores ou semimetálicos.^[15, 23-25] Com relação ao estudo das propriedades eletrônicas dos NTCs, a densidade de estados eletrônicos é uma informação importante, que equivale ao número de estados eletrônicos de energia por unidade de comprimento. Essa densidade de estados eletrônicos é formada por singularidades chamadas de singularidades de *Van Hove*, que em sistemas unidimensionais, são picos de alta densidade de estados eletrônicos, como esquematizado na Figura 4.^[21,24]

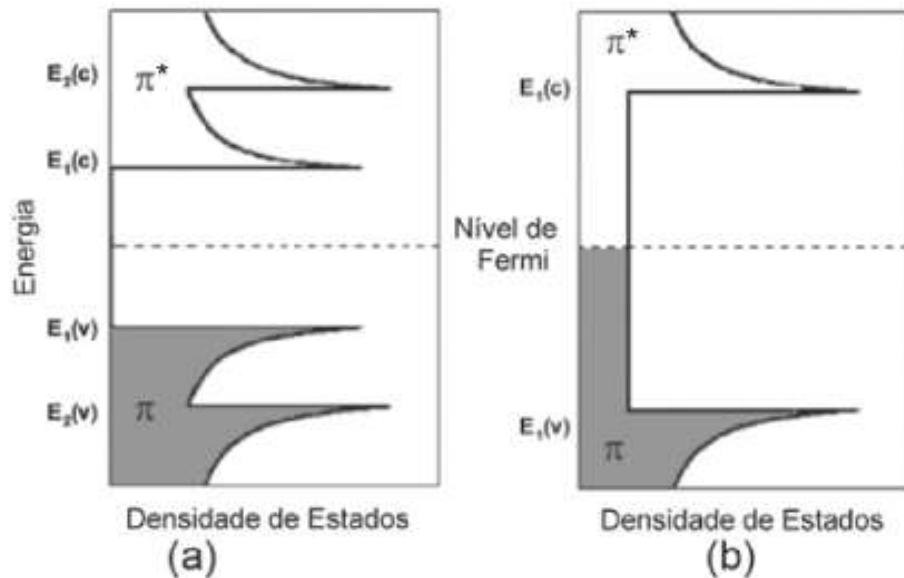


Figura 4: Densidade de estados eletrônicos para SWNTs (a) semicondutores e (b) metálicos. Os estados preenchidos (orbitais π) estão localizados abaixo do nível de Fermi e os estados vazios (orbitais π^*) acima do nível de Fermi.

Através da figura 4 aobserva-se que a densidade de estados para os NTCs de paredes únicas mostra diferenças nas regiões próximas ao nível de Fermi, localizado em $E = 0$. Para os NTCs semicondutores existe uma lacuna de energia, um “gap” de energia entre a banda de valência e banda de condução, já nos NTCs metálicos temos uma densidade de estados constante no nível de Fermi, isto é, não existe lacuna de estados entre os níveis de energia,ou seja, a energia próxima ao nível de Fermi é linear.^[23,25-27]

Os nanotubos de múltiplas camadas são menos sensíveis a estes fatores, pois seu diâmetro é bem maior que os de camada única. Medidas de condutância em NTCs de múltiplas camadas indicam que possivelmente apenas a camada mais externa é a responsável pelo tipo de transporte elétrico. Por causa dessas diferenças nas dimensões, o efeito sobre seu valor de band gap é menos pronunciado. [23-24]

As propriedades mecânicas extremamente interessantes dos NTCs levam a um potencial significativo de aplicações em varias áreas. Teoricamente este é um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente, e essas propriedades são decorrentes do arranjo estrutural perfeito de seus átomos de carbono e pela força de ligação sp^2 entre os átomos. Os nanotubos possuem um módulo de Young na ordem de tera-Pascal. [28] Além disso são materiais altamente flexíveis e não quebram e nem sofrem danos estruturais quando dobrados ou submetidos à alta pressão, como vemos na Figura 5. Quando nanotubos de múltiplas camadas são expostos a elevadas tensões, somente a última camada tende a romper, deslizando sobre as camadas mais internas. A presença de defeitos em sua estrutura pode modificar esse valor, mas mesmo assim, sua resistência é extremamente alta quando comparada a outros materiais. [5,29]

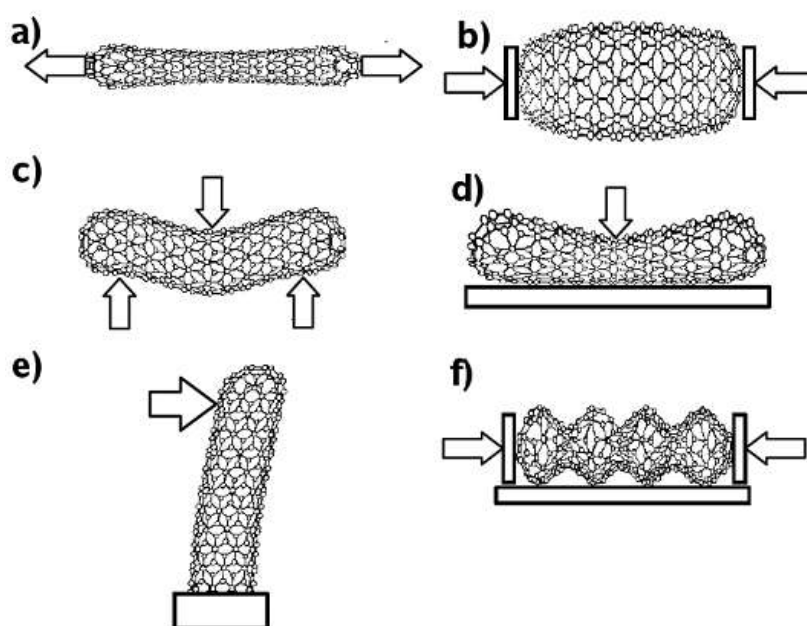


Figura 5: Tipos de ensaios mecânicos que podem ser realizados em NTCs (a) tensão axial, (b) compressão axial, (c) flexão simétrica, (d) compressão radial, (e) flexão elástica, (f) deformação de Euler. [5]

As propriedades térmicas dos nanotubos de carbono são de interesse fundamental e também desempenham um papel crítico no controle do desempenho e estabilidade dos dispositivos constituídos por estes materiais.^[23,30] Uma propriedade importante é a estabilidade térmica dos NTCs sob condições reacionais, incluindo também seu calor específico, condutividade térmica e termoelétrica, que são muito especiais.^[17, 27, 31] Estudos realizados mostraram que os NTCs possuem alta estabilidade térmica de até 2800°C no vácuo, e além disso possuem alta condutividade térmica, com valores superiores a 3000 WK⁻¹m⁻¹ em temperatura ambiente, e esta alta condutividade é comparada com o grafite e com o diamante, que apresentam os maiores valores de condutividade térmica conhecida.^[31-33] Devido à suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas, os nanotubos de carbono têm apresentado um grande potencial para diversas aplicações, incluindo fios quânticos, diodos moleculares e dispositivos nanoeletrônicos.^[34-36]

Como os nanotubos de carbono foram descobertos há mais de uma década, diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, e aprimoradas sendo que as mais utilizadas são: (a) Descarga por arco, (b) Ablação por laser, (c) Deposição química de vapor (CVD), sendo que, certamente, o método CVD é o que vem sendo mais amplamente empregado, uma vez que permite obter NTCs de camada simples e múltiplas, de diversas formas e sobre diferentes substratos. É também um método mais barato quando comparado com o de ablação a laser e descarga por arco. Tal método possibilita ainda um maior controle das variáveis de síntese, e assim a otimização destas condições tem demonstrado a possibilidade de obtenção de grandes quantidades de NTCs de boa qualidade e com baixo teor de impurezas^[16, 37].

Neste método, o processo de crescimento envolve a reação de decomposição de um vapor ou gás precursor contendo átomos de carbono, geralmente um hidrocarboneto, na presença de um catalisador metálico (metais de transição, tais como Fe, Ni e Co), em meio de altas temperaturas (550°-1200°C) e em atmosfera inerte, sendo que tal síntese pode ser realizada em um forno ou com um filamento quente. Os NTCs são nucleados e crescidos pelos átomos de carbono advindos da decomposição do precursor, e o catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser suportado sobre um substrato. Nesse procedimento, podem ser empregados metalocenos ou Fe(CO)₅ como fonte de metais, sendo que o catalisador é fundamental para obtenção dos NTCs.^[38] A Figura 6 mostra um diagrama esquemático do aparato utilizando síntese de NTCs por CVD.

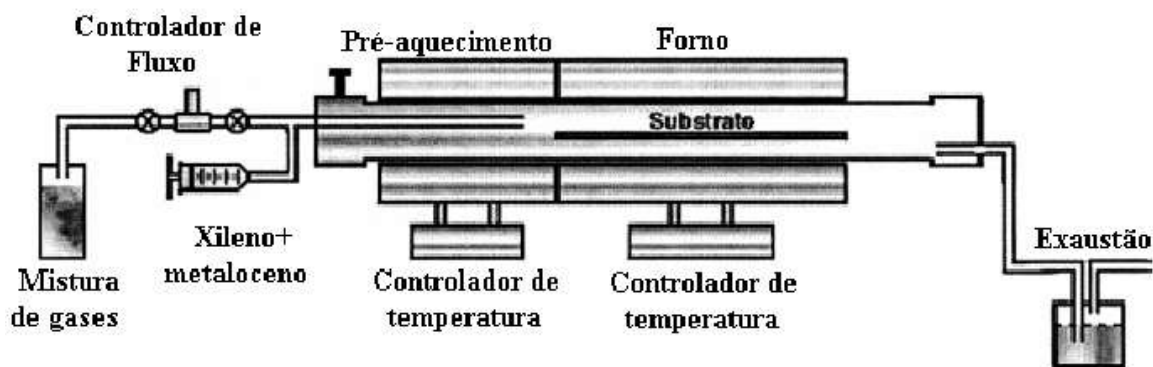


Figura 6: Representação esquemática de um reator CVD. O reator utiliza um forno de duas zonas de aquecimento e um precursor líquido.

Schnitzler e cols.^[39] sintetizaram NTCs pelo método CVD, utilizando ferroceno puro ou mistura de ferroceno com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ como precursores na síntese de MWCNTs em atmosfera de argônio. Nesse trabalho foi utilizado vidro poroso Vycor (PVG) como substrato. Os estudos realizados através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X, entre outras, mostraram que os nanotubos sintetizados foram formados preenchidos com espécies de ferro, como αFe , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 . A Figura 7 mostra imagens de MET das amostras sintetizadas na superfície do PVG.

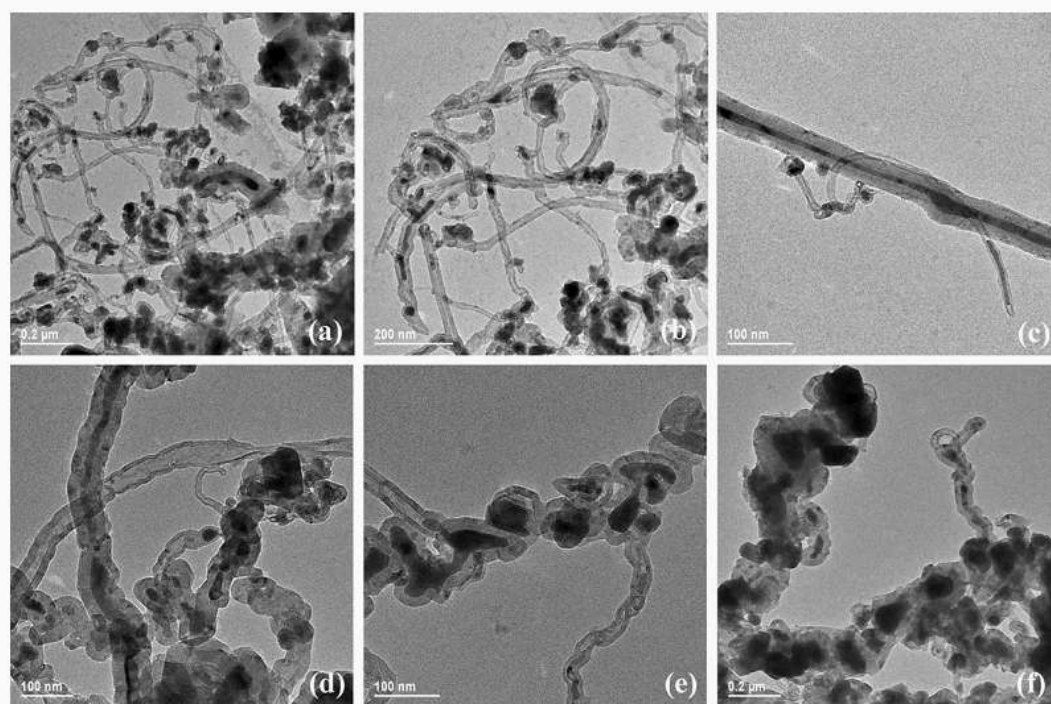


Figura 7: Imagens de MET dos NTCs produzidos no substrato de PVG: (a)-(c) obtidos da pirólise do ferroceno puro; (d)-(f) obtidos da pirólise da mistura ferroceno- $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.^[39]

Lee e cols.^[40] prepararam MWCNTs verticalmente alinhados sobre superfície de um filme fino de SiO₂, contendo níquel metálico como catalisador. A fonte de carbono foi o acetileno e a decomposição térmica ocorreu nas temperaturas de 850-950°C. Os autores observaram que o diâmetro externo e o número de paredes diminuía nas pontas do tubo. Como conclusão nesse trabalho os autores verificaram que temperaturas de decomposição diferentes e diferentes métodos de preparação do catalisador podem levar a mecanismos de crescimento diferentes, originando NTCs com características diversificadas.

Fan e cols.^[41] propuseram um método de síntese para produção de NTCs sobre Si, com Fe metálico depositado sobre essa superfície porosa de Si, obtendo um controle fantástico das regiões de crescimento dos NTCs, como pode ser evidenciado na Figura 8.

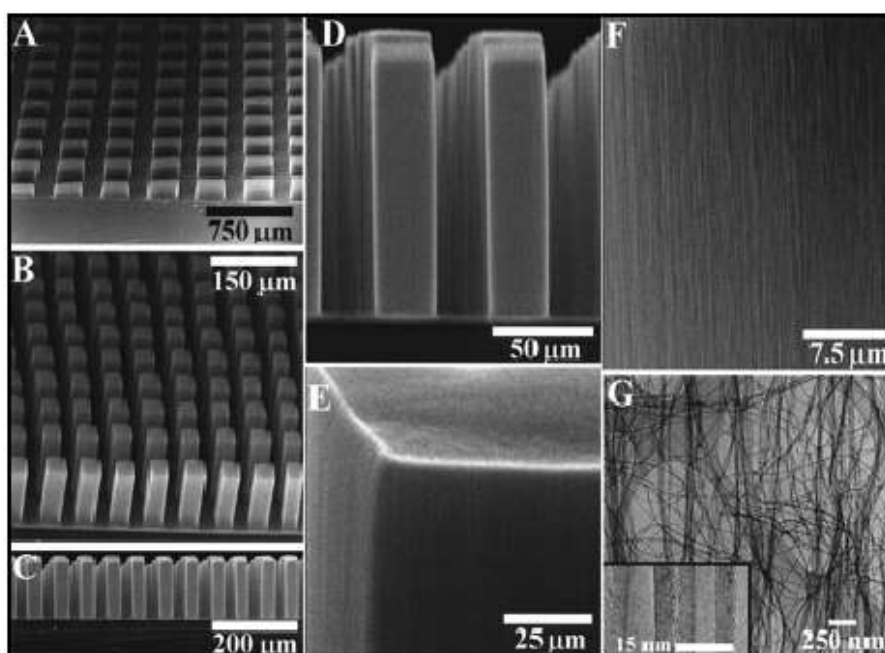


Figura 8: Imagens de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de nanotubos de carbono organizados. (a) blocos sintetizados em substrato contendo catalisador, em 250x250 μm, e (b) 38x38 μm. (c) visão lateral em (b). (d) Zoom da imagem (c) mostrando torres “gêmeas” de nanotubos. (e) topos das torres. (f) Imagem de MEV mostrando que os tubos estão altamente alinhados. (g) Imagem de MET de MWNTs crescidos em várias torres.^[41]

Sen e cols.^[42] realizaram a decomposição de uma mistura de metallocenos (ferroceno, cobaltoceno e niquelceno)/benzeno para a obtenção de MWCNTs. Os nanotubos foram depositados nas paredes do tubo de quartzo do interior do forno, e as principais variáveis estudadas durante as sínteses foram: velocidade de aquecimento, temperatura e velocidade de fluxo de gás de arraste. Satishkumar e cols.^[43] utilizaram a pirólise de uma mistura de

acetileno/ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em argônio a 1100°C , para produzirem SWCNTs. O $\text{Fe}(\text{CO})_5$ foi o precursor do catalisador nesse caso. A razão acetileno/ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e a temperatura foram fundamentais para obtenção dos nanotubos de carbono de camada simples.

Na síntese dos nanotubos de carbono, impurezas como partículas de catalisador, carbono amorfo e folhas de grafeno empilhadas podem ser produzidas. Estas impurezas interferem em muitas das propriedades dos nanotubos, influenciando fortemente as possibilidades de aplicações, portanto, etapas subsequentes de purificação são frequentemente necessárias. Sendo assim, diversos processos de purificação químicos e físicos são reportados na literatura. A tabela 1 mostra os principais métodos empregados na purificação de nanotubos de carbono.

Tabela 1: Relação dos principais procedimentos utilizados para purificação de NTCs e suas características.^[44]

Métodos		Características	
Métodos Químicos	Fase Gasosa	Ar atmosférico Cl ₂ , H ₂ O, HCl H ₂ O, Ar, O ₂ O ₂ , C ₂ H ₄ F ₄ , SF ₆	Abrir pontas dos NTC, baixo rendimento, menor dano ao NTC
	Fase Líquida	HNO ₃ H ₂ O ₂ , HCl Ácidos ou KMnO ₄ Microondas e ác. inorgânico	Abrir, cortar e funcionalizar NTC
	Eletroquímico	Base ou ácido	Para NTC alinhados
	Filtração		Não destrutivo
Métodos Físicos	Centrifugação		
	Solubilização com grupos funcionais		
Multi-etapas	Tratamento térmico		Aumento de cristalinidade
	Cromatografia, eletroforese		Separar por tamanho e condutividade
	EDHI, maceração úmida, filtração, oxidação, sonicação, centrifugação		Alta pureza, baixo rendimento
	Filtração/filtração magnética, oxidação, tratamento térmico		Alta pureza em relação ao metal
	Sonicação em H ₂ O ₂ , HNO ₃ /HF/SDS, filtração		Alta pureza, pouco dano
	Tratamento térmico a alta temperatura, extração		Remoção de metais, alta cristalinidade
EDHI – Extração dinâmica hidrotermicamente iniciada			

Juntamente com processos de purificação podem ocorrer situações de funcionalização das paredes dos NTCs. O processo de funcionalização de nanotubos de carbono através de suas paredes, pontas ou por encapsulamento tem sido outra forma de se explorar o potencial

dos NTCs na nanotecnologia.^[44,45] Os nanotubos funcionalizados podem ter propriedades eletrônicas e mecânicas que são substancialmente diferentes dos nanotubos não funcionalizados e este fenômeno é explorado para uso em sensores, dispositivos eletrônicos e eletro-mecânicos em escala nanométrica devido a sua grande resistência e flexibilidade mecânica. Essas estruturas quimicamente modificadas podem ser usadas de forma a facilitar a interação e dispersão dos nanotubos com moléculas orgânicas e biológicas, ou até mesmo facilitar a dispersão dos mesmos em solventes orgânicos e inorgânicos.^[25,45-46]

1.3. NTCs: aplicações

Os nanotubos de carbono em todas as suas formas, constituem um grupo de materiais extremamente interessantes no que diz respeito à suas aplicações. Este fato está diretamente relacionado às suas propriedades interessantes e diferenciadas, como visto anteriormente.

Em nanoeletrônica, NTCs são um dos principais materiais para substituição do silício em transistores, nas atuais arquiteturas dos microprocessadores.^[47] Em 1998 pesquisadores mostraram que é possível fazer um transistor com NTCs.^[47,48] Por possuírem estruturas perfeitas, os NTCs podem ser usados como antenas, emissores de elétrons ou ponta de microscópios. Em ferramentas de diagnósticos, como por exemplo raios X, os NTCs podem ser aplicados como tubo de raios X sendo um emissor de campo em miniatura.^[24] Aplicações na área de nanosensores também vêm sendo muito estudadas. As propriedades óticas dos NTCs também fazem com que os mesmos possam atuar tanto como gerador quanto receptor de luz.^[49]

Os nanotubos de carbono possuem um papel muito importante na confecção de compósitos, geralmente sendo utilizados dispersos em polímeros.^[50,52] São também usados como elementos de reforço e ainda como elementos fundamentais para a nova geração de tecidos têxteis, os chamados tecidos eletrônicos.^[53,54]

Para determinadas aplicações, como por exemplo dispositivos fotovoltaicos, podem ser feitas modificações da sua superfície (funcionalização) para que suas propriedades se intensifiquem e/ou modifiquem, abrindo-se assim uma gama maior de aplicações. Entre vários métodos utilizados para promover essas modificações, um método muito conhecido é a decoração das paredes dos NTCs com nanopartículas de metais como Au, Ag, Fe, Pt, entre outros.^[55-57] Assim, o próximo item está relacionados com detalhes sobre as NPs.

1.4. Nanopartículas Metálicas

Nanomateriais são formados por agregados de partículas ultrafinas de dimensões nanométricas localizadas na região de transição entre moléculas e estruturas microscópicas. A transição de micropartículas para nanopartículas (NPs) pode levar a uma série de mudanças nas propriedades físicas. Dois dos principais fatores responsáveis são o aumento da razão entre a superfície e o volume, e o efeito de confinamento quântico.^[58,59]

Com o aumento na razão entre a área superficial e o volume em nanomateriais, o número de átomos presentes na superfície do cristal é comparável ao número dos que estão localizados no seu interior, o que faz com que as propriedades físicas e químicas sejam drasticamente modificadas. Essa mudança drástica nas propriedades está relacionada com o efeito de confinamento quântico, que pode ser explicado pelo modelo quântico de partícula na caixa, onde o tamanho da caixa é dado pelas dimensões das nanopartículas.^[59,60]

Em um semicondutor, um elétron excitado da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), deixa um buraco na BV. Elétrons e buracos apresentam atração coulômbica formando um par elétron-buraco que é chamado de *éxciton*. O efeito quântico de tamanho ocorre quando o comprimento de onda de “de Broglie” do *éxciton* apresenta valores muito próximos ao tamanho da partícula. Em outras palavras, em materiais nanométricos, o *éxciton* fica confinado às dimensões reduzidas desses materiais. Normalmente, esse efeito é observado em partículas com tamanho variando entre 1 a 10 nm em metais e de 1 a 200 nm em semicondutores. Na Figura 9, podemos ver que as nanopartículas de metais apresentam um band gap entre as bandas de condução e banda de valência, o que não ocorre no sólido estendido.^[62]

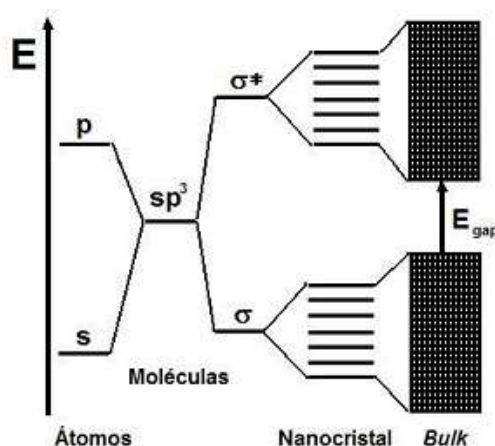


Figura 9: Representação da evolução dos estados eletrônicos em um semicondutor, passando de um átomo até o sólido estendido.^[62]

Quando uma partícula com centena /dezenas de átomos com propriedades do bulk tem seu tamanho reduzido, sua densidade de estados energéticos tanto da BV quanto da BC é menor, e como consequência, as propriedades eletrônicas e óticas são drasticamente afetadas. Pode-se então imaginar a busca por novos materiais, com propriedades específicas e pré-determinadas, com a mudança na sua composição, seu tamanho e sua forma.^[59,63]

Com relação à síntese de nanomateriais, existem vários métodos, que podem ser divididos em dois grupos: Métodos físicos (*bulk down*), no qual um material em escala maior é manipulado até escala desejada, e métodos químicos (*bottom up*), no qual o material é crescido com controle átomo a átomo, e a reação é interrompida quando se atinge o tamanho desejado.^[59,64] Dentre vários métodos de síntese química, o mais utilizado, na síntese de nanopartículas, é o método de precipitação. Esse método envolve a ocorrência simultânea de processos como nucleação, crescimento e aglomeração das partículas, e uma das vantagens dessa rota é o controle fino dos parâmetros de síntese.^[59]

As reações de precipitação tendem a apresentar as seguintes características fundamentais: os produtos dessas reações são geralmente espécies pouco solúveis formadas sob condições de baixa solubilidade e supersaturação, e essas condições mostram que a nucleação é a etapa chave na precipitação, na qual grande número de partículas será formada. Alguns processos secundários como maturação de Ostwald (que é o consumo das partículas menores pelas maiores) e aglomeração, podem afetar o tamanho, a morfologia e as propriedades da partícula formada. Na grande maioria das sínteses por precipitação, a condição de supersaturação é atingida por meio de uma reação química como oxidação, hidrólise, redução, entre outras. Sendo assim, as variáveis de reação, como proporção molar, ordem e velocidade de adição de reagentes, afetam o tamanho, a distribuição e a morfologia do material resultante.^[6,65] A Figura 10 ilustra os fenômenos que ocorrem durante a síntese das Nps como nucleação, crescimento, maturação de Ostwald e aglomeração em função do tempo de reação.

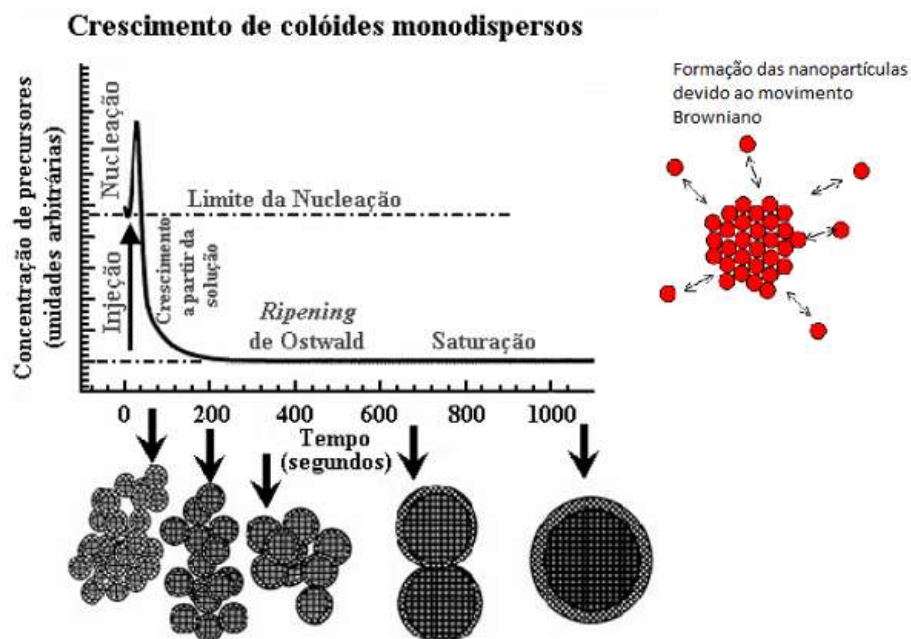


Figura10: Ilustração do processo de nucleação e crescimento de nanopartículas.^[65]

Apesar da obtenção de novas propriedades em função da existência de novas estruturas, o estudo das NPs leva à necessidade da compressão de suas propriedades superficiais, uma vez que em função do seu tamanho reduzido, as nanopartículas são extremamente instáveis por apresentarem altos valores de energia superficial. A estabilização das NPs pode ser atingida tanto por meio de interação eletrostática, na qual a estabilização ocorre por meio de cargas na superfície das NPs (Figura 11 (a)) quanto pela interação estérica, na qual há a presença de moléculas grandes ligadas à superfície das NPs (Figura 11(b)).

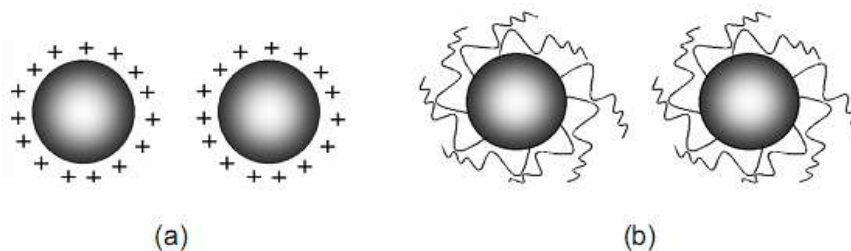


Figura 11: Representação dos mecanismos existentes para estabilização de nanopartículas: (a) partículas eletricamente carregadas e (b) partículas estabilizadas por uma camada chamada de passivadora.^[65]

Os compostos que formam a camada protetora, também chamada de passivadora nas NPs são conhecidos como agentes passivantes, e podem apresentar diferentes estruturas dependendo da composição das NPs. Na maioria das vezes esses agentes passivantes são moléculas contendo grupos terminais $-SH$, $-CH$, $-NH_2$, etc. Uma classe muito utilizada

quando relacionada à nanopartículas metálicas são os tiois de cadeia longa, que apresentam funções hidrofóbica e hidrofílica na mesma molécula. Outra classe importante de agentes passivantes é a dos polímeros.^[63]

Brust e Cols.,^[66] em 1994 desenvolveram uma rota de síntese de NPs de ouro passivadas por dodecanotiol em um sistema de duas fases líquido-líquido, utilizando como precursor das NPs de Au o sal HAuCl_4 . A Figura 12 mostra as imagens de MET das NPs obtidas nesse trabalho.

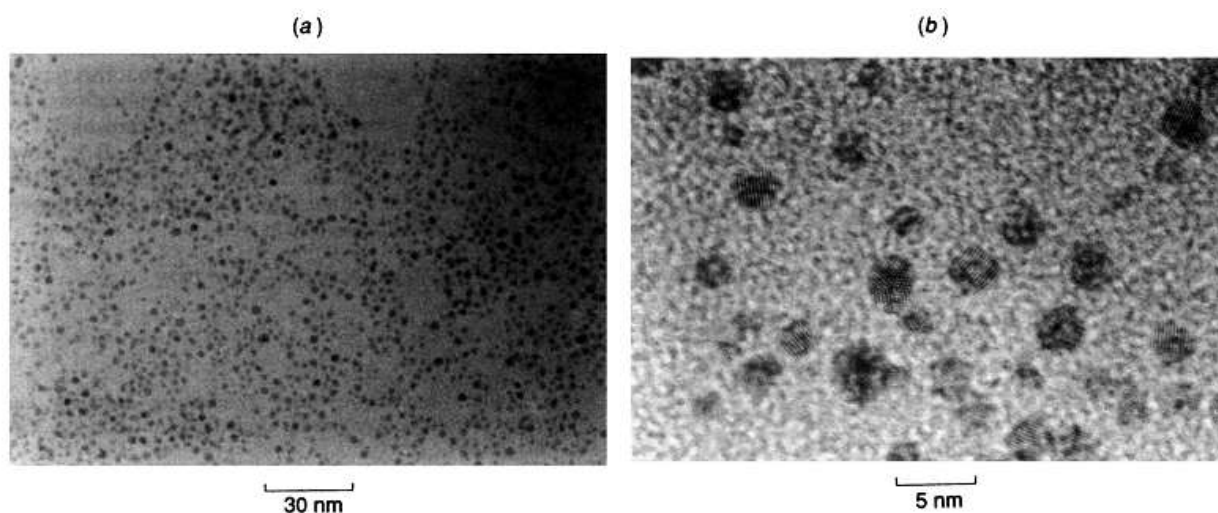


Figura 12: (a) Imagens de MET das NPs de Au passivadas por dodecanotiol em modo baixa resolução (b) e em modo alta resolução.^[66]

Castro e Cols.^[61] em 2010 sintetizaram NPs de Platina estabilizadas por dodecanotiol em meio a duas fases líquido-líquido, onde o sal precursor utilizado foi o H_2PtCl_6 , propondo modificações na rota de Brust^[66]. As NPs de Pt foram obtidas por meio de redução do precursor antes da introdução do dodecanotiol (agente passivante) e o intervalo de tempo de adição do passivante na reação foi utilizado para controlar o tamanho das NPs obtidas. As NPs foram devidamente caracterizadas, e foram feitos estudos eletroquímicos para sua utilização na oxidação do metanol para aplicação em células a combustível. A Figura 13 mostra as imagens de MET das NPs de Pt, com suas respectivas distribuições de tamanho.

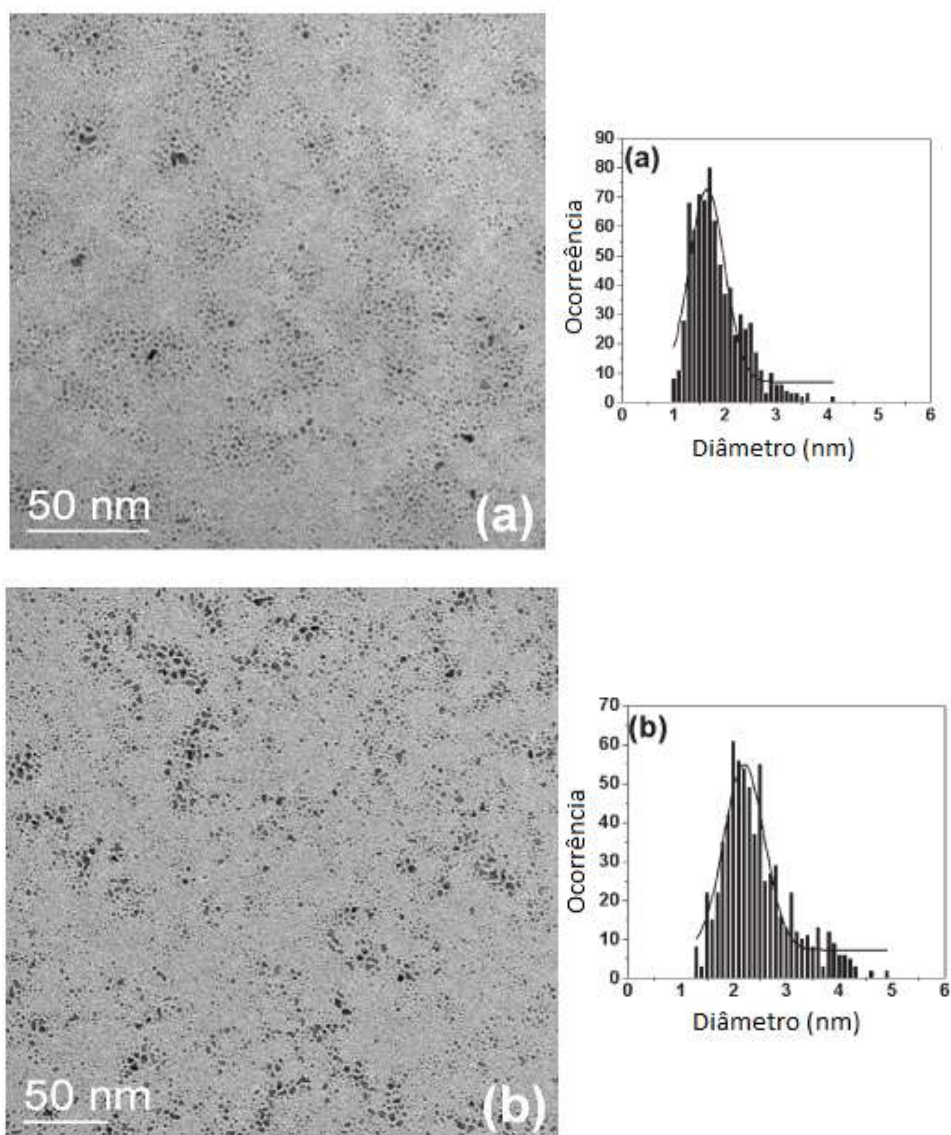


Figura 13: Imagens de MET das amostras de NPs de Pt e seus respectivos histogramas de tamanho (a) tempo de redução de 30s, (b) tempo de redução de 60s.^[61]

Couto e cols.,^[67] em 2007 sintetizaram nanopartículas de Níquel obtidas pelo processo poliol modificado. Nesse trabalho foram sintetizadas NPs de Ni utilizando-se poli(N-Vinilpirrolidona) como agente passivante. As nanopartículas foram preparadas de acordo com uma via do poliol modificado, utilizando-se cloreto de níquel como precursor e borohidreto de sódio como agente redutor extra. Foram obtidas amostras com diferentes proporções Ni/PVP. A Figura 14 mostra algumas imagens de microscopia das NPs sintetizadas.

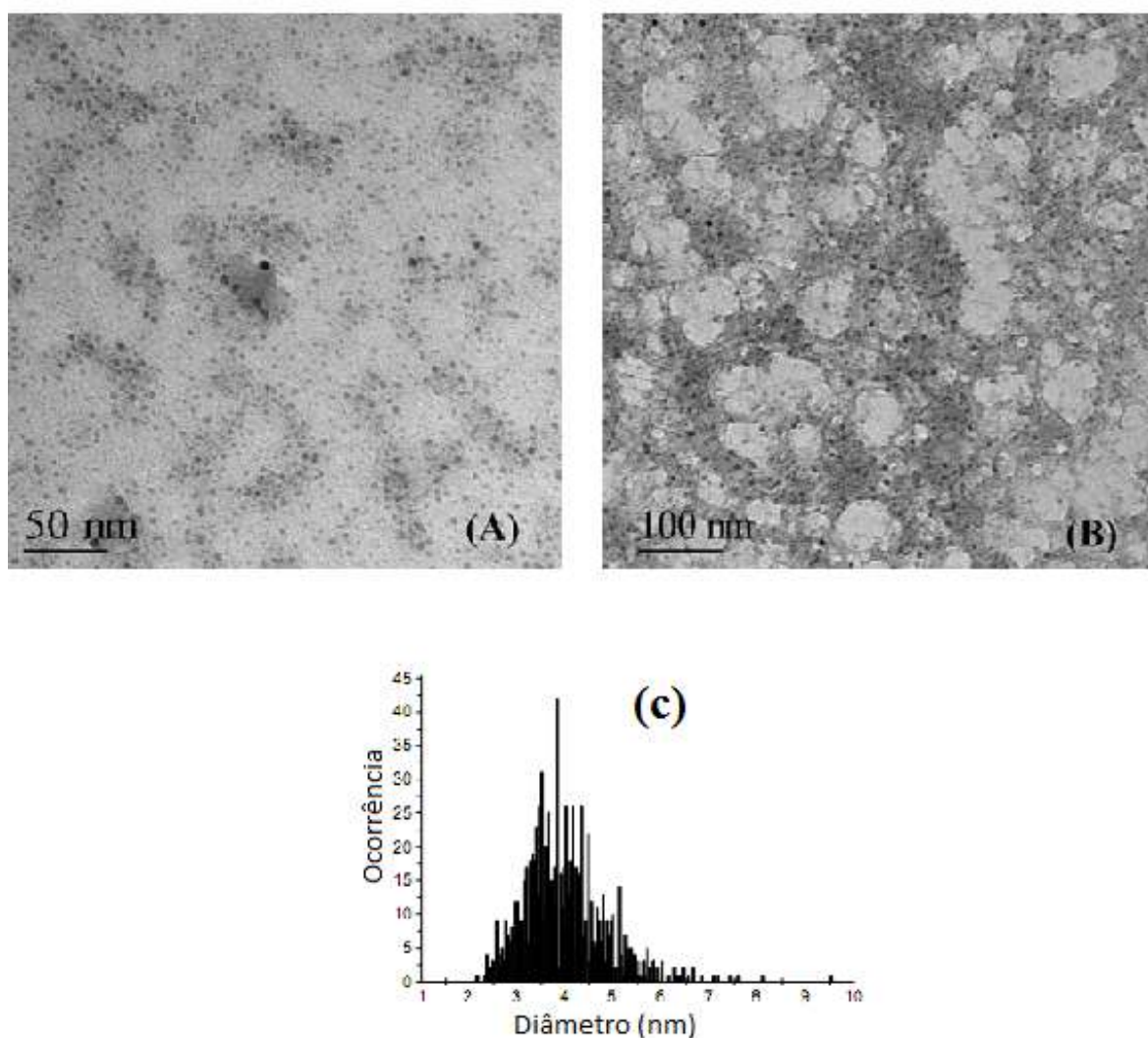


Figura 14: (A), (B) Imagens de MET da amostra de NPs de Ni e (C) o histograma da distribuição de tamanhos da amostra.^[67]

Algumas NPs metálicas como Ouro, Prata e Cobre, possuem absorções bem definidas em regiões distintas do espectro visível, denominadas de banda *Plasmon*, e que são decorrentes da alta razão superfície/volume destas NPs. Tais absorções ocorrem devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo,^[6, 68] como mostrado na Figura 15. A banda denominada *plasmon* de NPs metálicas é diretamente afetada pelo tamanho e pela forma das NPs, como pode ser visto nas Figuras 16 e 17.

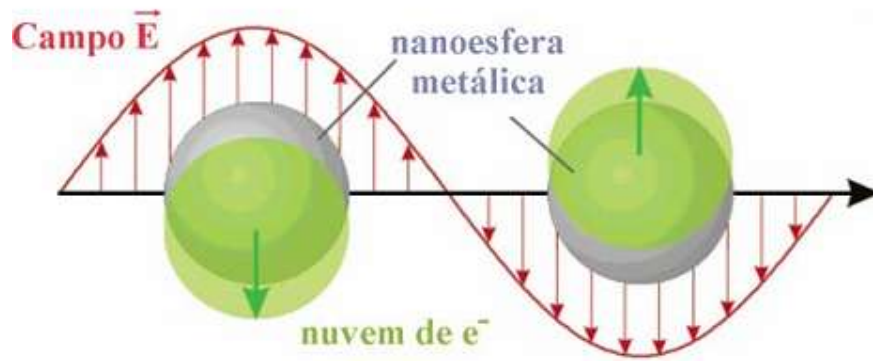


Figura 15: Representação da oscilação plasmon para uma esfera em resposta á excitação eletromagnética, mostrando o deslocamento da nuvem dos elétrons de condução relativa á partícula.^[65]

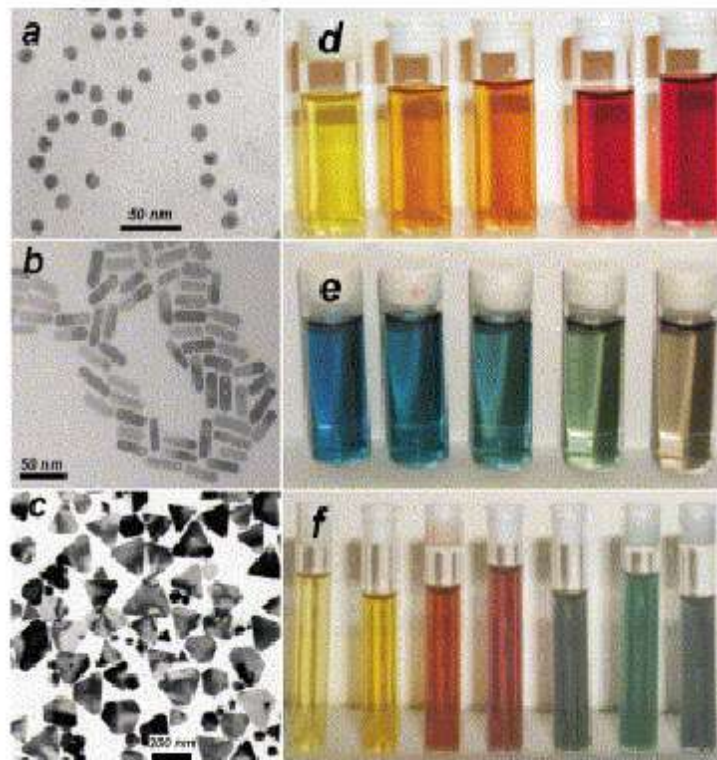


Figura 16: Imagens de MET de (a) nanoesferas de ouro, (b) nanobastões de ouro e (c) nanoprismas de prata, com as respectivas fotografias das dispersões onde as diferentes cores ocorrem em função (d) do aumento do diâmetro das nanoestruturas, (e) do aumento da relação comprimento/largura dos nanobastões e (f) com o aumento no tamanho lateral dos prismas.^[69]

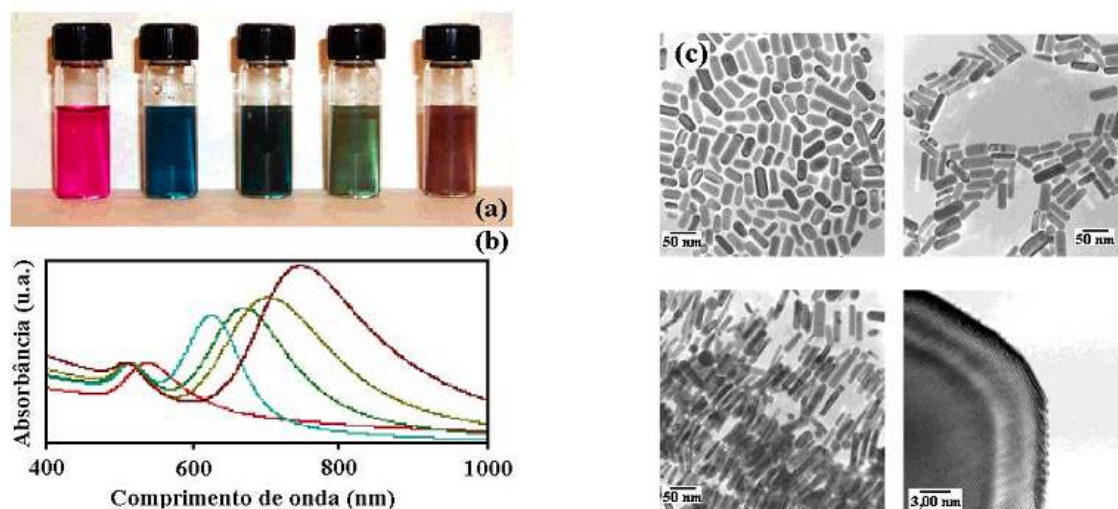


Figura 17: (a) Imagem das dispersões de nanobastões de ouro e prata preparados através de reações fotoquímicas, (b) espectros UV-Vis correspondentes. A diferença entre as dispersões está na concentração de nitrato de prata adicionada no sistema contendo partículas de ouro (15,8, 23,7, 31,5 μL) e ainda no tempo de fotoreação (30 e 54 h), (c) imagens de MET das amostras em modos baixa e alta resolução.^[68]

Uma das aplicações para materiais que apresentam absorção *plasmon* é em espectroscopia Raman, técnica de medida vibracional que utiliza a radiação espalhada pela matéria para o estudo das características das amostras. Uma de suas limitações está na ocorrência da fluorescência, o que dificulta a realização de medidas em alguns sistemas. Por esse motivo, busca-se por efeitos que intensifiquem o sinal do espalhamento Raman. Um dos efeitos que pode ser utilizado é o conhecido *Surface Enhanced Raman Scattering* (efeito SERS).^[65]

Apesar do efeito SERS ter sido observado pela primeira vez em eletrodos metálicos, outros tipos de superfícies podem ser empregadas, como por exemplo colóides de alguns metais e filmes metálicos depositados em ultra-alto vácuo. Além disso, esse efeito não é característico apenas de interfaces metal-eletrólito, ocorrendo também em interfaces metal-gás, metal-vácuo e sólido-sólido.^[70-71]

Existem dois modelos principais que buscam elucidar o mecanismo responsável pelo aparecimento do efeito SERS: o eletromagnético e o molecular. O *modelo eletromagnético* considera a intensificação do campo eletromagnético próximo à superfície do metal devido à ressonância com o *plasmon* de superfície. Essa teoria explica intensificações a longas distâncias (*long-range enhancement*) e o espectro obtido deve ser similar aquele obtido das moléculas em solução, isso porque o efeito do campo elétrico tem uma dependência com a

distância que separa a molécula da superfície, não dependendo, portanto, do contato entre elas. O *modelo molecular* ou *modelo químico* considera as modificações na polarizabilidade molecular geradas pela interação da molécula espalhadora com a superfície. Essa interação pode ser dada pela formação de complexos de transferência de carga, ligações químicas convencionais com a superfície, ou ainda através de interações eletrostáticas (par iônico). Neste caso, o contato com a superfície é essencial (*short-range enhancement*) e os espectros obtidos dessa maneira podem divergir daqueles registrados de solução, seja por mudanças em intensidades relativas, largura à meia-alturas, deslocamentos de frequências ou mesmo pelo aparecimento de novas bandas.^[72-73]

Dentre as NPs metálicas, o uso de NPs de prata está em constante crescimento, em função de suas numerosas aplicações e ainda da utilização de precursores mais baratos do que os de ouro e platina, por exemplo. O próximo item demonstra então o estudo de tais sistemas.

1.5. Nanopartículas de Prata

As nanopartículas de prata são uma extensão natural dos trabalhos envolvendo síntese de NPs de ouro. Os primeiros trabalhos descritos na literatura sobre síntese de NPs de prata foram os de Heath e cols.^[74] e Korgel e cols.^[75] Esses trabalhos tiveram uma grande importância devido a alta monodispersão de tamanho das NPs sintetizadas. Existem na literatura muitos trabalhos relacionados com síntese de NPs de prata metálica visando várias aplicações em eletrodos modificados para biodetecção, agentes bactericidas, efeito SERS, entre outros.^[77-79]

Um dos materiais que tem sido utilizados como agentes passivantes nas sínteses de nanopartículas de Ag são os polímeros condutores, como por exemplo no trabalho de Li e cols.,^[80] que mostra várias formas de sintetizar NPs de Ag com diferentes tamanhos, utilizando como passivante a polianilina, não fazendo o uso de agentes redutores como NaBH₄, uma vez que polímeros como a polianilina, oxidam com a redução da prata, o que abre uma gama maior de aplicações desses materiais. A Figura 18 mostra imagens de MET de uma das amostras sintetizadas.

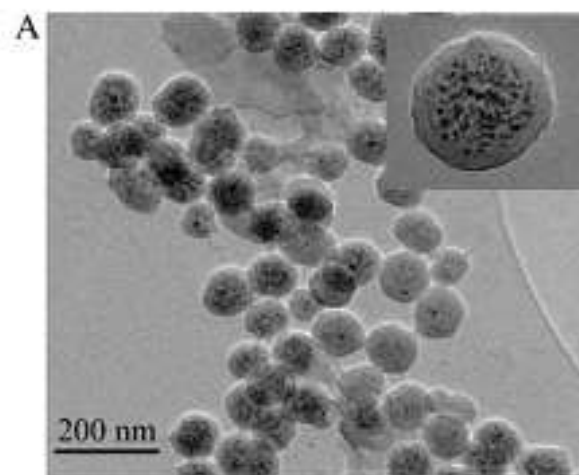


Figura 18: Imagens de MET das nanopartículas de Ag dispersas em polianilina.^[80]

Jing e cols.,^[81] sintetizaram nanopartículas de prata com morfologia (casca-carço) core-shell, com polianilina como casca, e as NPs como caroço. O nanocompósito Ag/Polianilina foi sintetizado com sucesso via polimerização in-situ através da oxidação da anilina. A morfologia e a estrutura dos produtos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão (Figura 19), difração de raios x, espectroscopia no infravermelho e espectroscopia UV-Vis.

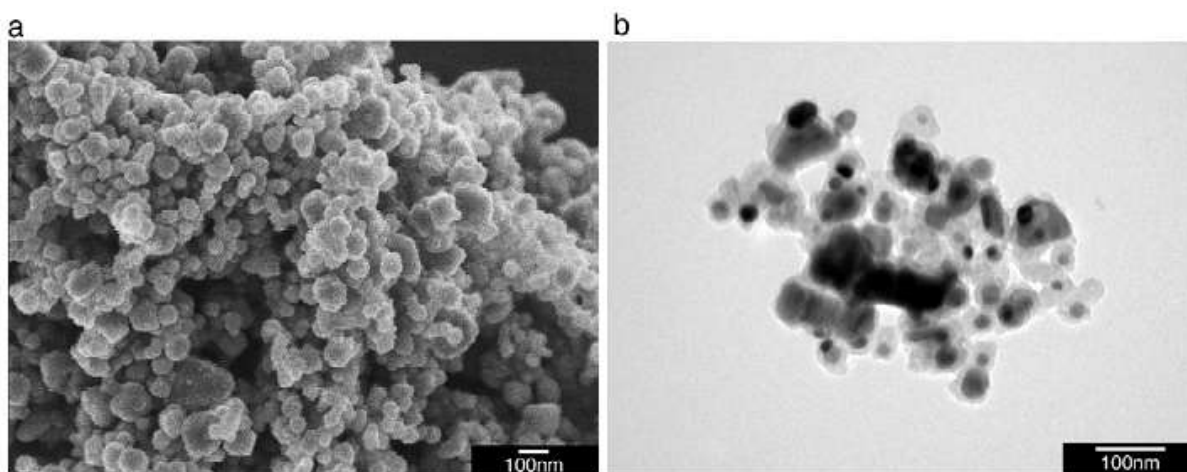


Figura 19: Imagens de (a) MEV e (b) MET de nanocompositos Ag/polianilina.^[81]

Morones e cols.^[82], estudaram o efeito das nanopartículas de prata na faixa de 1-100 nm, em bactérias Gram-negativas, utilizando microscopia eletrônica de transmissão (MET). Os resultados obtidos indicaram que as propriedades bactericidas são dependentes do tamanho das NPs, sendo que os melhores resultados foram obtidos com as NPs com diâmetro médio de 1-10 nm, pois foram as NPs que apresentaram maior interação com as bactérias. A Figura 20

apresenta as imagens de baixa e alta resolução das NPs de prata e a Figura 21 mostram as imagens MET das bactérias juntamente com as NPs de prata.

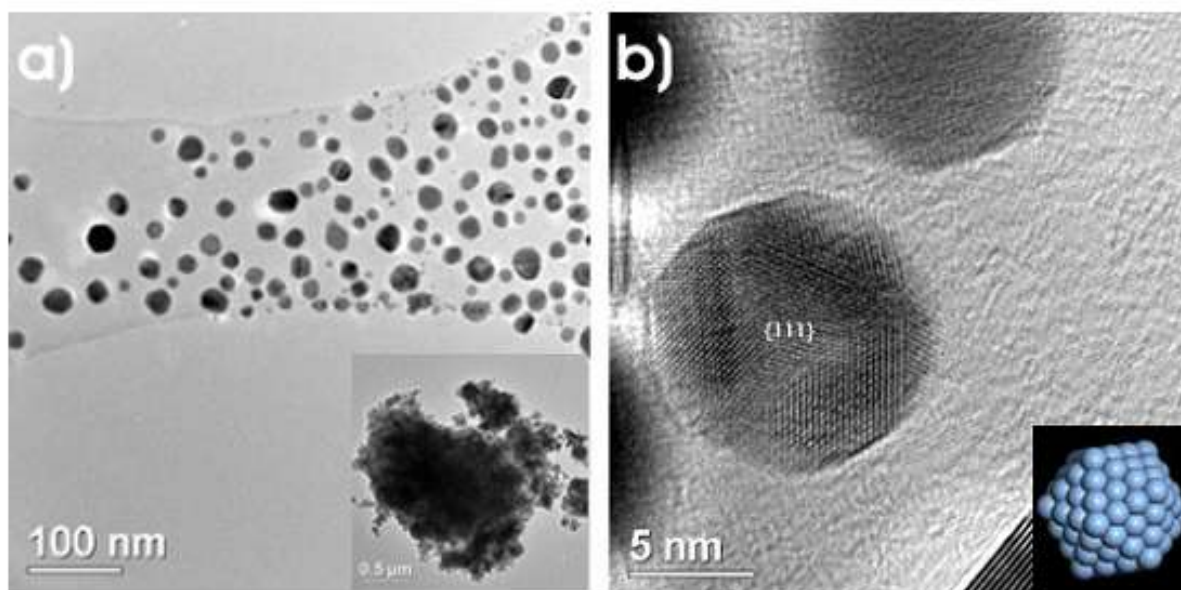


Figura 20: Imagens de MET das NPs de prata (a) em baixa resolução e (b) em alta resolução.^[82]

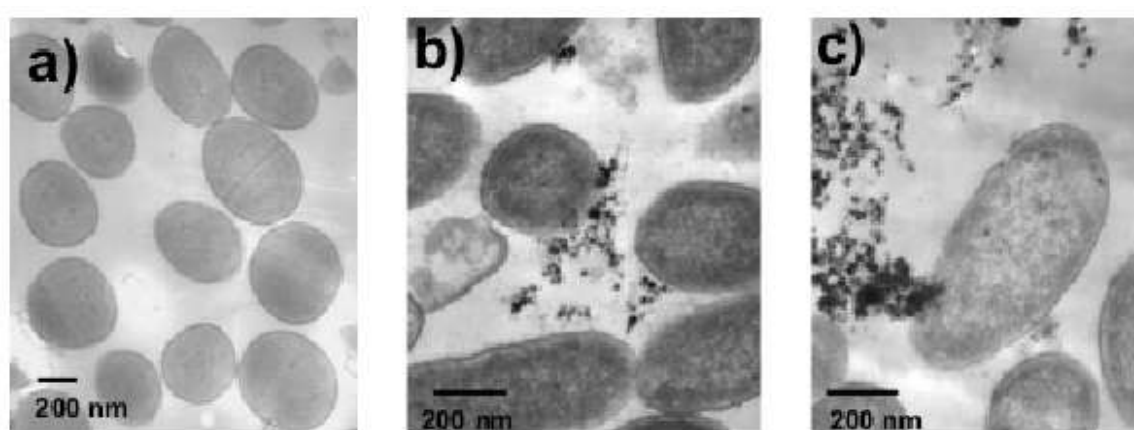


Figura 21: Imagens de MET de amostra da bactéria *P. aeruginosa* (a) amostra de controle, sem tratamento com NPs de Ag, (b) e (c) amostras previamente tratadas com NPs de prata.^[82]

Nesse trabalho e, principalmente pelas imagens MET, pode-se notar que nanopartículas de prata podem ser encontradas no interior das bactérias e causar danos visíveis na membrana celular e isso pode ser visto na comparação com a amostra de controle, provando-se assim que NPs de prata podem ser usadas como bactericidas.^[82]

A grande maioria dos métodos de síntese de nanopartículas faz uso de agentes passivantes para estabilizá-las, e numerosos estudos estão sendo feitos pensando-se na utilização de polímeros condutores como passivantes, para que as propriedades de ambos os

materiais sejam concomitantemente utilizadas para novas aplicações, como dito anteriormente. Assim as principais características dos polímeros condutores serão abordadas a seguir.

1.6. Polímeros Condutores

O início do desenvolvimento dos polímeros sintéticos ocorreu no século 20. Após a segunda guerra mundial os polímeros começaram a ser preparados e os conceitos começaram a ser estudados. Por volta dos anos 50 a associação das propriedades mecânicas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros teve seu início, incorporando-se cargas condutoras (negro de fumo, fibras metálicas ou fibras de carbono) e produzindo-se os chamados “polímeros condutores extrínsecos” (extrínsecos uma vez que a carga condutora é adicionada ao polímero isolante).^[83-84]

Por volta de 1970, uma nova classe de materiais foi descoberta por acidente e vem sendo estudada intensivamente até os dias de hoje, os “polímeros condutores intrínsecos”. Tais polímeros conduzem corrente elétrica sem a incorporação de cargas condutoras, como no caso abordado anteriormente. Essa descoberta ocorreu quando em 1976 um aluno do professor F. Shirakawa (Universidade de Tsukuba – Japão) que tentava sintetizar poliacetileno (um pó preto), obteve um filme lustroso e prateado. O polímero produzido atraiu pouco interesse até quando os professores F. Shirawa (Universidade de Tsukuba – Japão), A. Mac Diarmid (Universidade da Pensilvânia) e A. Heeger (Universidade da Califórnia em Santa Barbara) descobriram que o poliacetileno dopado com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade em até 13 ordens de grandeza. A descoberta dos polímeros condutores, rendeu o prêmio Nobel de química em 2000 aos pesquisadores citados acima.^{[85-}

^{86]} Os polímeros condutores intrínsecos são constituídos por cadeias hidrocarbônicas com longos sistemas π conjugados, ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas na cadeia. A Figura 22 mostra alguns exemplos dos principais polímeros condutores.

Tais polímeros passam de isolantes a condutores através de processos chamado “dopagem” ou “doping”, termo utilizado em analogia aos semicondutores inorgânicos. A dopagem envolve a dispersão aleatória ou agregação de dopantes em toda a cadeia, alterando o estado de oxidação sem alterar a estrutura das ligações que mantém o esqueleto polimérico unido. Os dopantes podem ser orgânicos ou inorgânicos e, esse processo de dopagem e

desdopagem pode ser feita por métodos químicos, eletroquímicos, ou pela exposição dos polímeros condutores aos vapores dos agentes de transferência de carga.^[87-88]

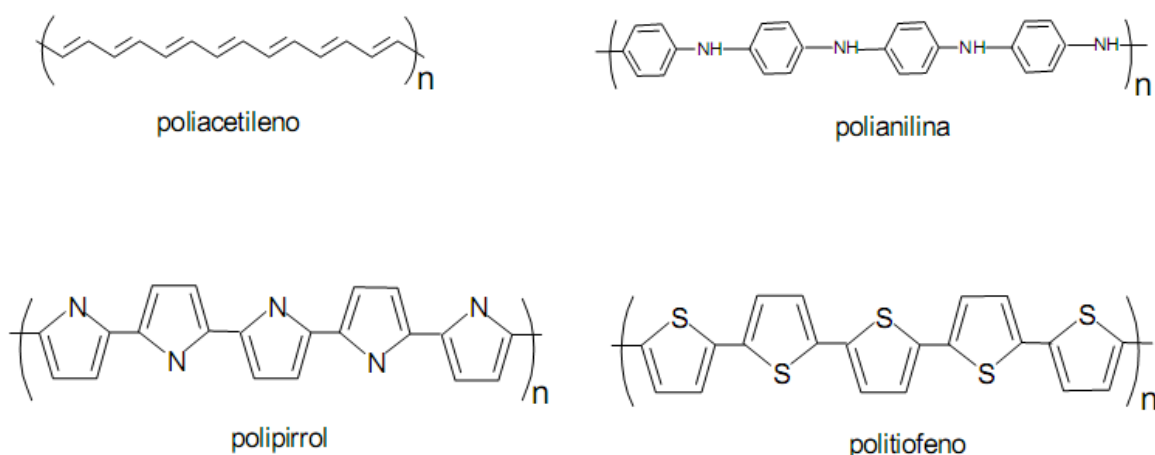


Figura 22: Estrutura de alguns polímeros intrinsecamente condutores.^[83]

Conforme o estudo dos polímeros condutores foi se desenvolvendo, diversas aplicações foram sendo propostas, dentre as quais podemos citar seu uso como componente ativo em baterias, diodos em emissores de luz, capacitores, sensores, dispositivos eletrocrômicos, entre outros.^[83, 89] Na Figura 23 encontra-se um diagrama de propriedades e possíveis aplicações dos polímeros condutores.

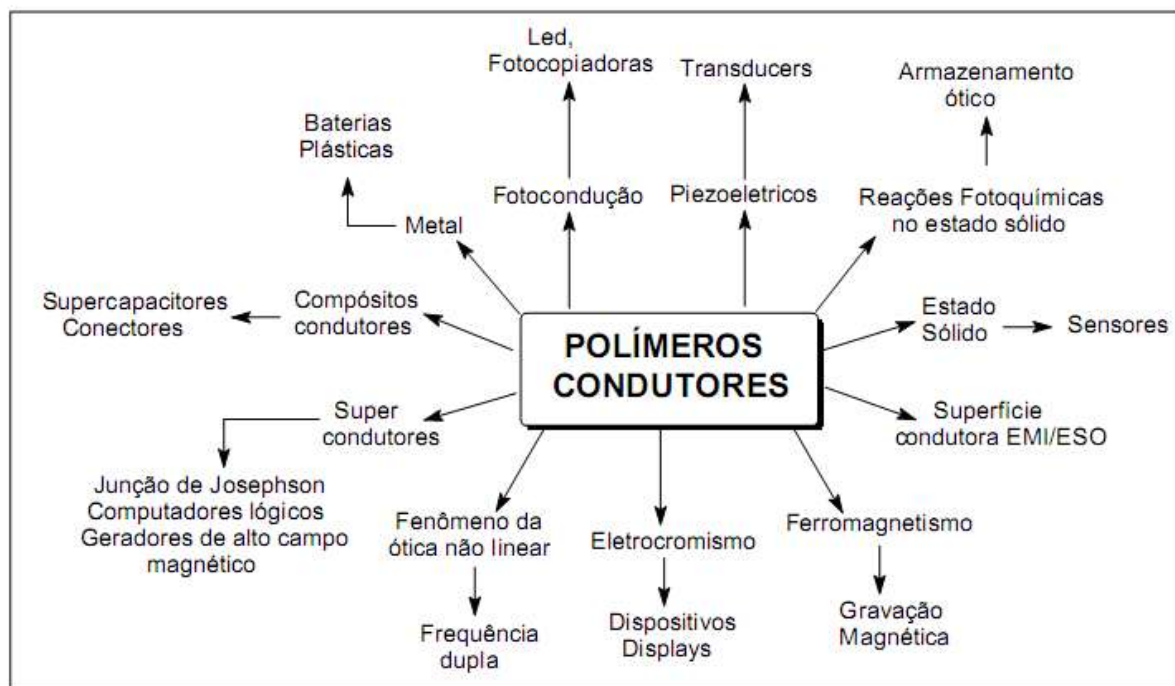


Figura 23: Algumas aplicações dos polímeros condutores.^[83]

A proposta inicial para explicar o aumento de condutividade elétrica de polímeros orgânicos, foi através da formação de bandas eletrônicas. A banda eletrônica ocupada de maior energia é denominada banda de valência (BV) e a banda não ocupada de menor energia é a banda de condução (BC). A diferença de energia entre BC e BV, denomina-se energia de “gap” e determina as propriedades elétricas intrínsecas do material. Imaginava-se que o aumento da condutividade elétrica de polímeros orgânicos intrinsecamente isolantes ou semicondutores, estava relacionada com a formação de bandas eletrônicas não-preenchidas, durante a dopagem tipo p (remoção de elétrons da cadeia) ou tipo n (adição de elétrons na cadeia). Entretanto essa proposta foi abandonada quando se descobriu que o poli(acetileno), poli(p-fenileno) e poli(pirrol) apresentam condutividade associada com transportadores de carga e não com elétrons desemparelhados.^[84, 90-91]

Dessa forma um novo modelo foi proposto baseando-se na existência de defeitos estruturais na cadeia, originados durante a polimerização, e sólitons, pôlarons e bipôlarons foram propostos para interpretar os altos valores de condutividade nesses materiais.^[91-93]

Em termos químicos um pôlaron é um íon radical, com spin $\frac{1}{2}$ e distorção do retículo polimérico. Cálculos teóricos demonstram que a formação de pôlarons é energeticamente favorável para vários polímeros conjugados (Figura 24).^[93]

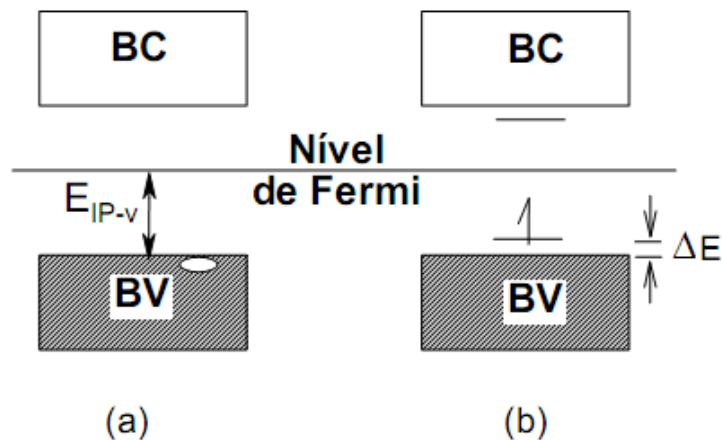


Figura 24: Ilustração da estrutura de banda de uma cadeia polimérica no caso de (a) processo de ionização vertical e (b) formação de um pôlaron positivo.^[93]

Caso um segundo elétron seja removido da cadeia polimérica, duas situações podem surgir: i) mais um pôlaron ser formado, e nesse caso teríamos dois estados polarônicos semipreenchidos, ou ii) simplesmente o elétron já existente pode ser removido levando a formação de dois novos estados denominados bipolarônicos, vazios.^[91-92]

O bipôlaron é definido como um par de cargas iguais, dicátion, com spin igual a zero. Cálculos mostram que a formação de um bipôlaron é energeticamente mais favorável do que dois pôlarons apesar da forte repulsão coulombiana de suas cargas iguais.^[91] As Figuras 25 e 26 ilustram a formação polarônica e bipolarônica. Tanto pôlarons como bipôlarons podem mover-se ao longo da cadeia polimérica através de um rearranjo das ligações duplas e simples que ocorre em um sistema conjugado, quando exposto a um campo elétrico.^[92]

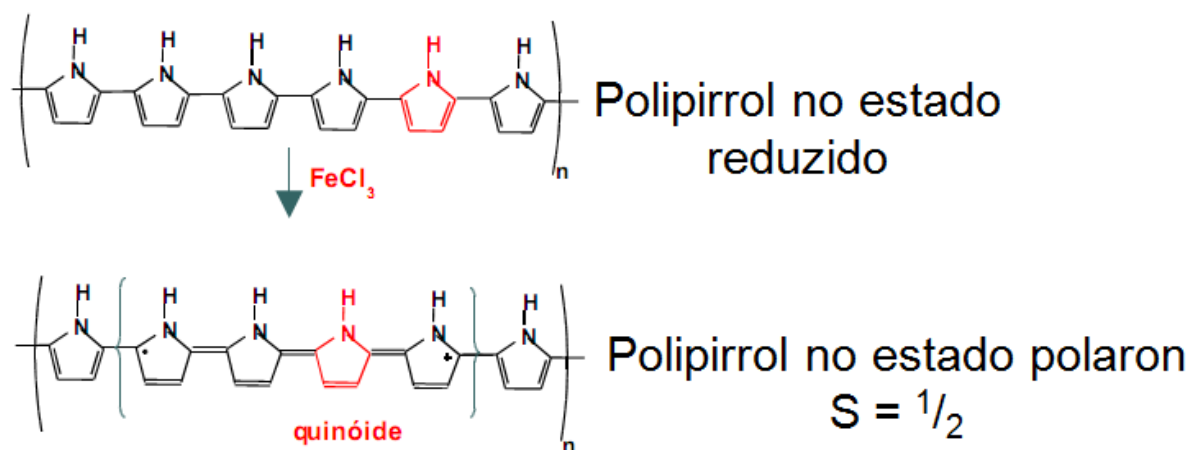


Figura 25: Ilustração da formação de um estado polaron, associada a uma distorção do retículo (estrutura quinóide) em uma cadeia de polipirrol.^[94]

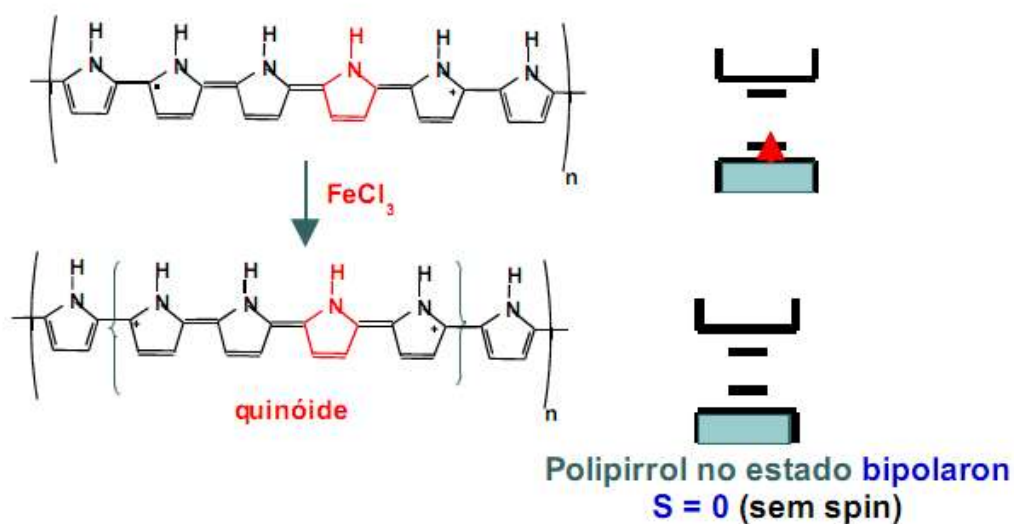


Figura 26: Ilustração da formação de um estado bipôlaron, associada a uma distorção do retículo em uma cadeia de polipirrol.^[94]

Dentre os polímeros condutores, um dos mais versáteis em termos de estudo, síntese e aplicações é a polianilina que será apresentada com maiores detalhes a seguir.

1.7. Polímeros Condutores: A Polianilina

A polianilina é conhecida desde 1862 como negro de anilina (*aniline Black*)^[95]. No início do século XX os químicos começaram a investigar suas propriedades de maneira mais aprofundada. Em 1910 Green e Woodhead^[96] apresentaram vários aspectos da polimerização oxidativa da anilina com ácidos minerais e oxidantes como persulfato e dicromato. Mas o grande interesse em estudar melhor as propriedades da polianilina começou depois da descoberta do poliacetileno em 1976. A polianilina (PANI) é um dos polímeros mais explorados devido à estabilidade da sua forma condutora em condições ambientes, facilidade de polimerização e dopagem, além de baixo custo de seu monômero.^[97]

A PANI possui em sua estrutura um átomo de nitrogênio entre os anéis fenila da cadeia. A presença deste átomo confere à cadeia uma flexibilidade química que leva a existência de vários estados fundamentais que correspondem a diferentes estados de oxidação do polímero. A forma básica da PANI esta representada na Figura 27.

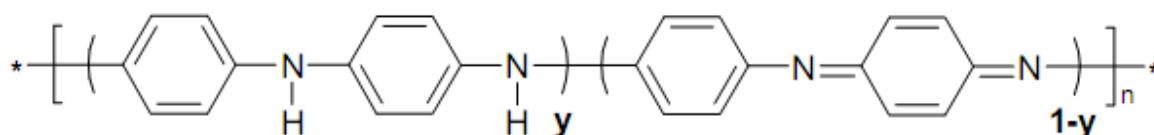


Figura 27: Estruturas das poli(anilinas) na forma básica.^[98]

Como pode ser visto pela Figura 27, a polianilina é composta por (y) e (y-1) unidades reduzidas (benzenóides) e oxidadas (quinóides), respectivamente, onde y pode variar de 0→1. Existem duas formas extremas e uma intermediária que são diferenciadas na literatura denominadas base leucoesmeraldina (y =1), pernigranilina (y =0) e esmeraldina (y =0,5).^[83, 99] A Figura 28 ilustra esses três estados de oxidação, que também apresentam propriedades eletrocromáticas, (apresentando colorações distintas), que podem ser observadas pela técnica de voltametria cíclica (Figura 29). A leucoesmeraldina, que é a forma mais reduzida, apresenta coloração amarela, a esmeraldina, forma mais oxidada, apresenta coloração verde e a forma intermediária, a pernigranilina, apresenta coloração violeta.^[83, 85, 98]

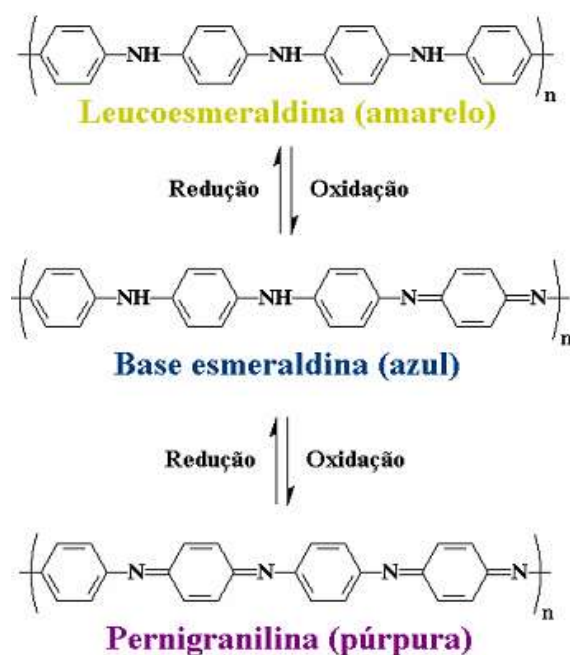


Figura 28: Representação das formas mais comuns da Polianilina (PANI).^[100]

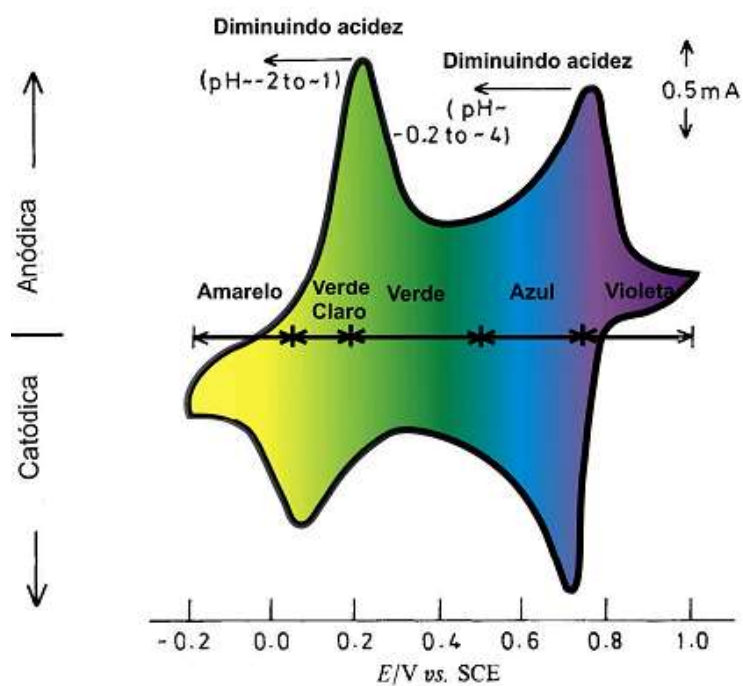


Figura 29: Voltamograma cíclico típico da polianilina, apresentando as cores dos diferentes estados de oxidação ($1.0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ HCl}$, 50 mV.s^{-1}).^[98,100-101]

Devido à presença de sítios básicos (os átomos de nitrogênio amina e imina), a polianilina pode ser protonada, sem que haja variação no número total de elétrons presentes

na cadeia polimérica. A protonação da base esmeraldina, por exemplo, pode ser realizada em solução aquosa de ácidos fortes, necessitando, desta maneira, de um contra-ânion para neutralizar as cargas. A desprotonação pode ocorrer de modo reversível, por tratamento com solução alcalina. O tipo de dopante utilizado tem influência nas estruturas e propriedades (solubilidade, condutividade, resistência mecânica, etc.) das polianilinas. As formas não protonadas são chamadas de bases e as protonadas de sais.^[85,102] Dentre as diversas formas da polianilina, somente a protonação da base esmeraldina dá origem à forma condutora do polímero, o sal esmeraldina (Figura 30).

Quando a base esmeraldina é colocada em ácidos protônicos (HCl, HNO₃, H₂SO₄, etc.), os nitrogênios iminas podem ser totalmente ou parcialmente protonados levando um aumento de condutividade. Um aspecto importante a ser ressaltado é que o grau de protonação da base esmeraldina e sua condutividade dependem do pH da solução.

Para explicar o aumento de condutividade eletrônica na PANI, da mesma maneira descrita anteriormente para o polipirrol utiliza-se um modelo que descreve dois tipos de distorções locais da cadeia: pôlaron e bipôlaron.^[107-108] Essas duas formas de distorções para a PANI são apresentadas na Figura 31.

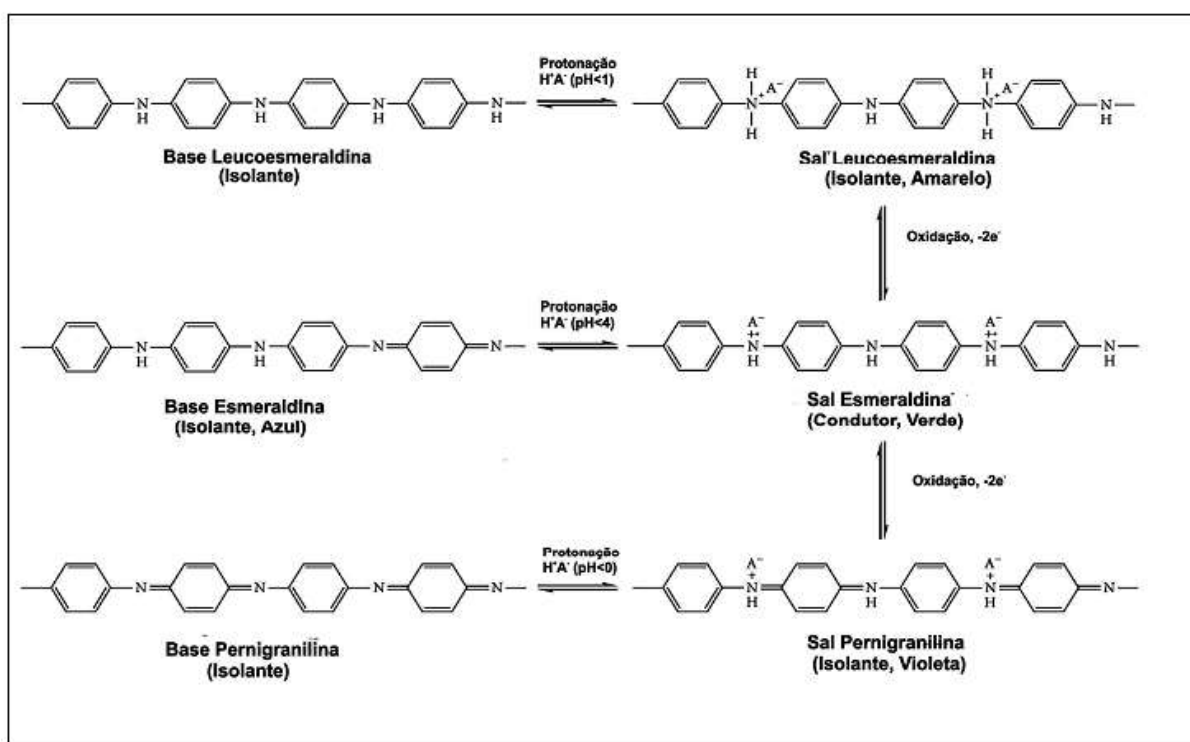


Figura 30: Equilíbrio redox e ácido-base da Pani^[103-104]

A condutividade obtida na PANI pelo processo de dopagem primária é boa, mas surgem problemas, pois quando em contato com água ou mesmo seu envelhecimento causam desdopagem da amostra, baixando-se seus valores de condutividade elétrica. Para tentar resolver este problema, foi proposto outro tipo de dopagem, a dopagem secundária, que é um método no qual o dopante secundário é uma substância “inerte” que aumenta ainda mais a condutividade elétrica do polímero. Este efeito de aumento de condutividade elétrica se deve ao fato da dopagem secundária fazer com que a cadeia do polímero passe de estrutura enovelada para estendida, aumentando assim a mobilidade dos portadores de carga.^[105-106] A Figura 32 ilustra esse tipo de dopagem secundária para várias misturas de clorofórmio e m-cresol.

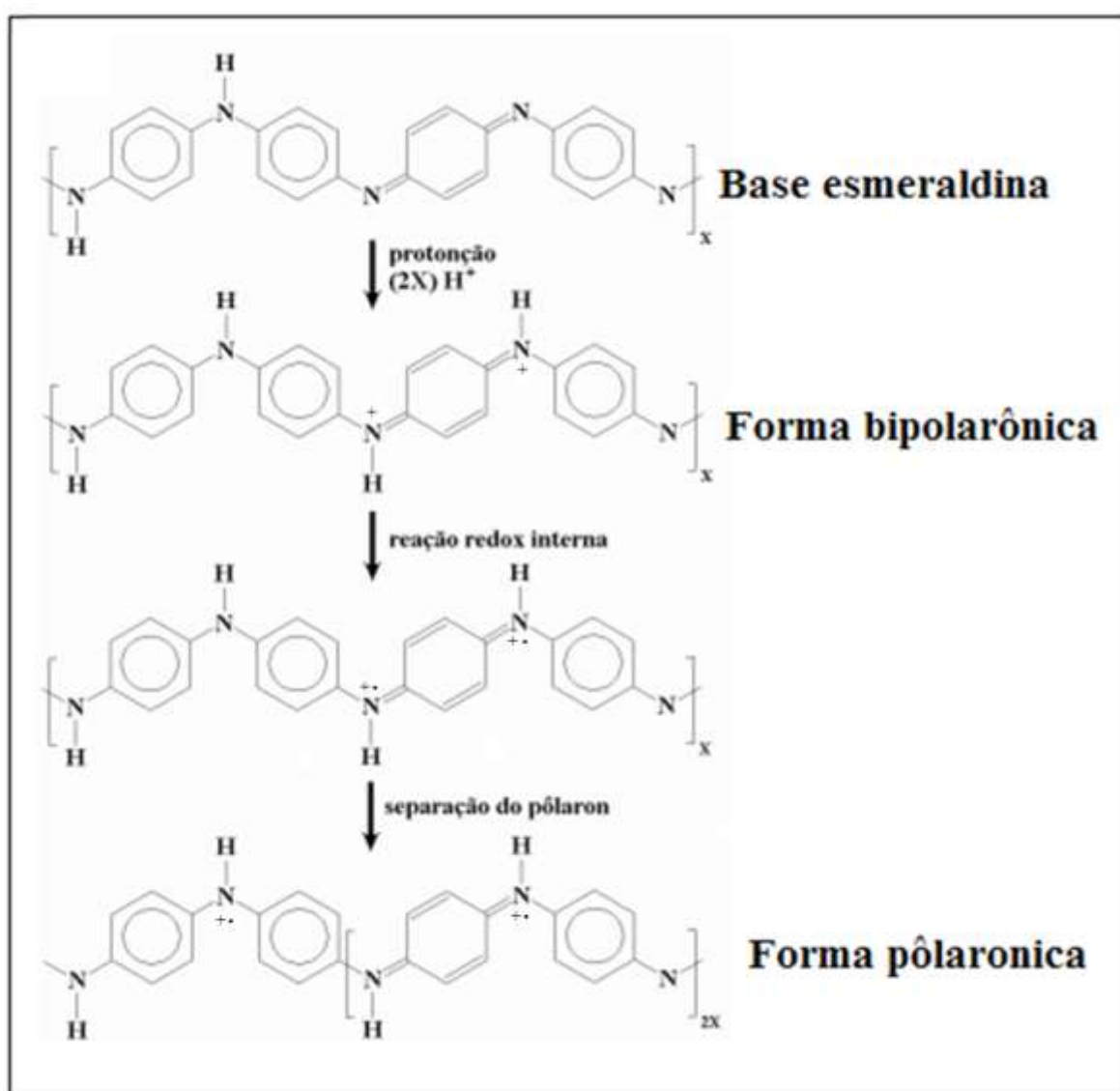


Figura 31: Esquema de protonação ácida da polianilina. (A^- identifica ânions).^[103]

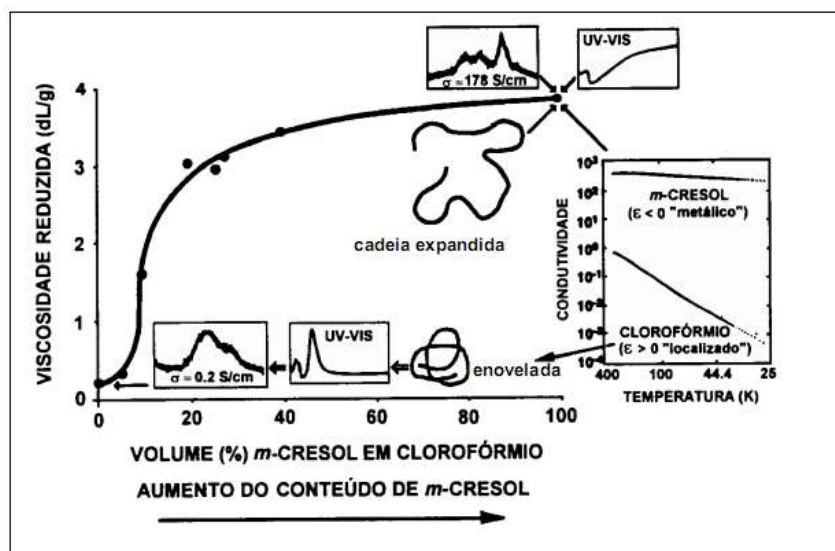


Figura 32: Correlações entre a viscosidade de solução de PANI dopada com ácido canforsulfônico em clorofórmio e m-cresol, e o espectro eletrônico, condutividade, constante dielétrica e difratogramas de raios X dos filmes.^[106]

Pela Figura 32 podemos observar que a combinação de ácido canforsulfônico (CSA, dopante primário) com m-cresol provoca (a) aumento da viscosidade da solução, indicando um aumento no volume hidrodinâmico da cadeia polimérica, que consiste com a mudança da conformação molecular, que passa de compacta para estendida; (b) presença da banda referente à formação de pôlarons, que pode ser vista pelo UV-Vis; (c) aumento na cristalinidade e (d) aumento da condutividade.^[106]

Esse efeito de doping secundário pode ser observado também em uma série de outros sistemas. Karol e cols.^[124] investigaram o comportamento da localização de elétrons da polianilina como função de diferentes dopantes. Uma das razões para tal estudo é que a PANI quando dopada com ácidos protônicos pode ser dissolvida em alguns solventes orgânicos, o que mostra que esse tipo de sistema é ideal para estudar as interações dopante/solvente/polímero.

As polianilinas são facilmente obtidas mediante reações de poliadição através da oxidação dos respectivos monômeros, para isso, existem dois métodos mais utilizados: síntese química e síntese eletroquímica. Na síntese via química, é utilizado um oxidante em meio ácido para que ocorra a protonação. Os oxidantes usualmente utilizados são: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KClO_3 em meios ácidos (inorgânicos: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , poliácidos: poli(vinil)sulfônico-PVS e poli(estirenosulfônico) - PPS e ácidos funcionalizados: dodecilbenzeno sulfônico – DBSA, p-tolueno sulfônico – TSA.^[84,108]

Na síntese eletroquímica, a polianilina é formada pela polimerização eletroquímica, na qual ocorre oxidação anódica da anilina sobre um eletrodo de material inerte como ouro, platina, carbono, entre outros. As vantagens desse método de síntese são: a obtenção do polímero na forma de filmes finos; maior controle de síntese e ainda o fato de que agentes oxidantes e catalisadores, não são necessários. Entretanto temos algumas desvantagens como a difícil remoção do polímero do eletrodo de trabalho, obtenção de menores quantidades em massa de polímero e a massa molar do polímero obtido é muitas vezes menor, quando comparada com a síntese química.^[109] Ambos os métodos de síntese possuem vantagens e desvantagens e a escolha da síntese utilizada depende da aplicação destinada a PANI.

A grande variedade de métodos empregados na preparação da polianilina resulta em formação de produtos cuja natureza e propriedade diferem muito. Existem vários mecanismos de polimerização propostos na literatura, mas é de comum acordo que a primeira etapa de oxidação da anilina é a formação de um cátion radical (Figura 33), independente do pH do meio, e que essa etapa é determinante na reação de polimerização. Este cátion radical formado é estabilizado por formas de ressonância que são apresentadas na Figura 34.^[100, 110-111]

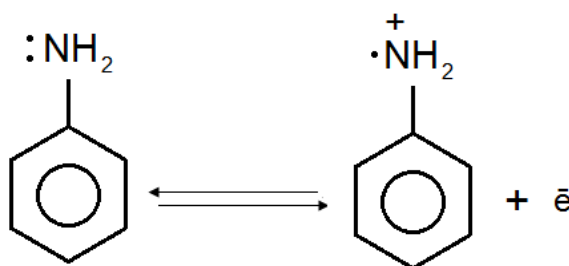


Figura 33: Formação do cátion radical.

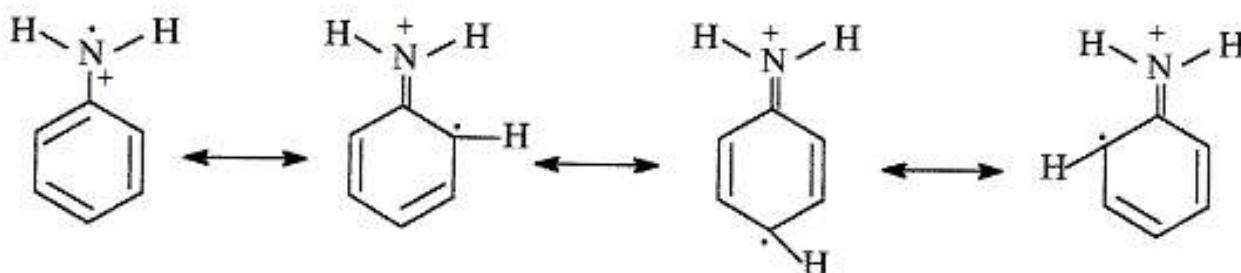


Figura 34: Formas ressonantes do cátion radical.

A síntese da PANI apresenta mudanças cromáticas decorrentes dos produtos intermediários e oligômeros formados. No início da polimerização, a reação fica com coloração azul, seguida do aparecimento da cor verde no final. Isto é explicado pelo mecanismo de polimerização.^[92,111] O mecanismo de polimerização oxidativa da anilina está representado na Figura 35.

O processo de síntese em meio ácido é o mais utilizado pelos autores e é o que parece ser ideal para síntese da PANI, entretanto em meio básico também é possível sua síntese. Alguns autores propõem que o mecanismo de oxidação da anilina em meio de acetonitrila e piridina seja semelhante ao mecanismo em meio ácido, porém esse método ainda é pouco empregado.^[113]

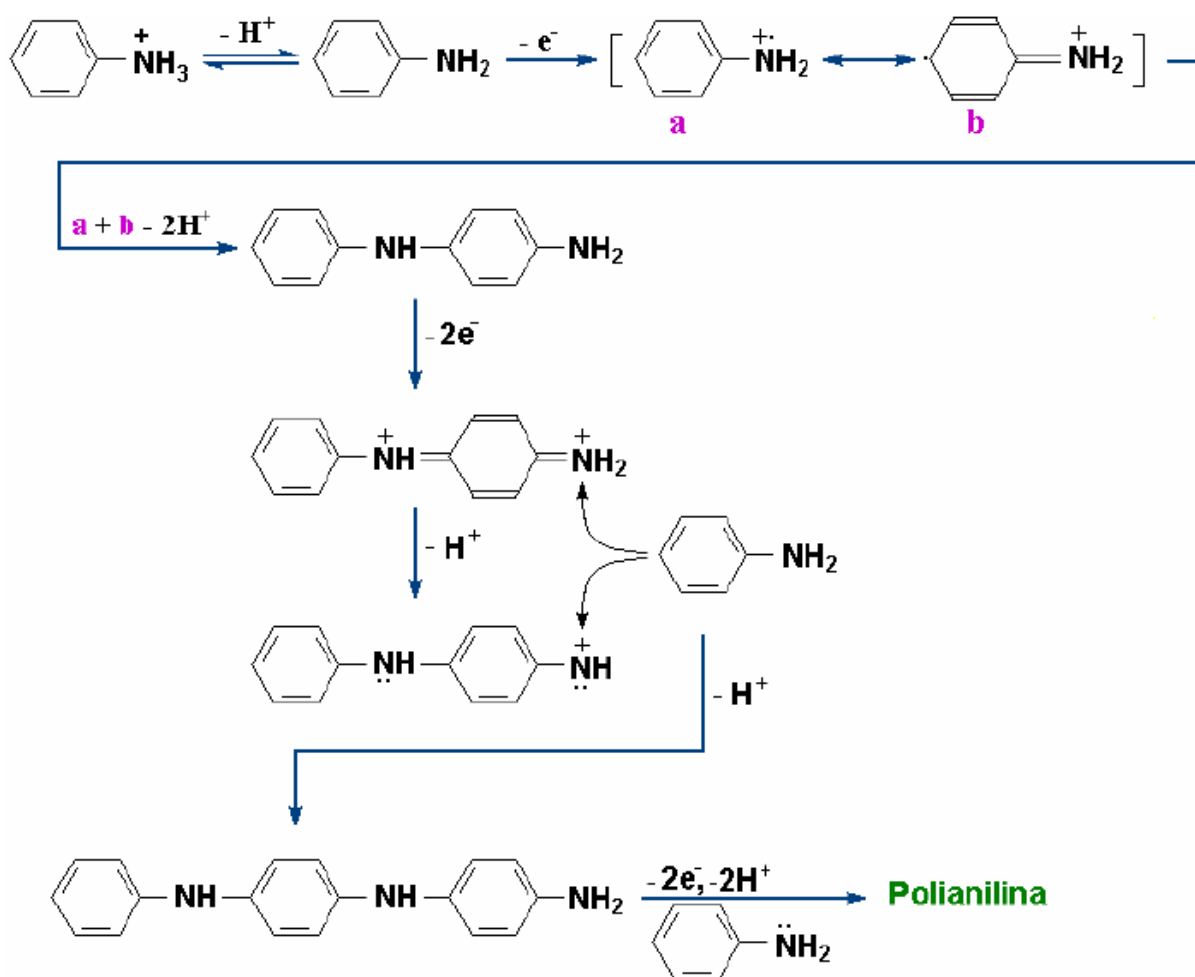


Figura 35: Polimerização oxidativa da anilina.^[65]

A polianilina é sem duvida, um dos polímeros condutores que tem recebido maior atenção nos últimos anos devido às suas diversas propriedades únicas. Dentre várias aplicações a PANI pode ser utilizada em: ^[85,89, 99,102]

- Baterias Plásticas;
- Sensores;
- Superfícies condutoras;
- Proteção contra corrosão;
- Diodos emissores de luz;
- Dispositivos fotovoltaicos;
- Músculos artificiais;

Além de um grande número de aplicações da PANI, a formação de nanocompósitos com polianilina tem chamado muito a atenção dos pesquisadores, uma vez que a inserção de nanomateriais na matriz polimérica (nanopartículas metálicas, semicondutores, etc.) pode aumentar a condutividade e a estabilidade, e pode também alterar as propriedades magnéticas da PANI, fazendo com que as possibilidades de aplicações aumentem de maneira considerável.

Na Figura 36 estão apresentadas imagens de MET de dois trabalhos, onde compósitos com PANI foram obtidos, um com nanotubos de carbono e PANI e o outro com nanopartículas de Ag na matriz polimérica.

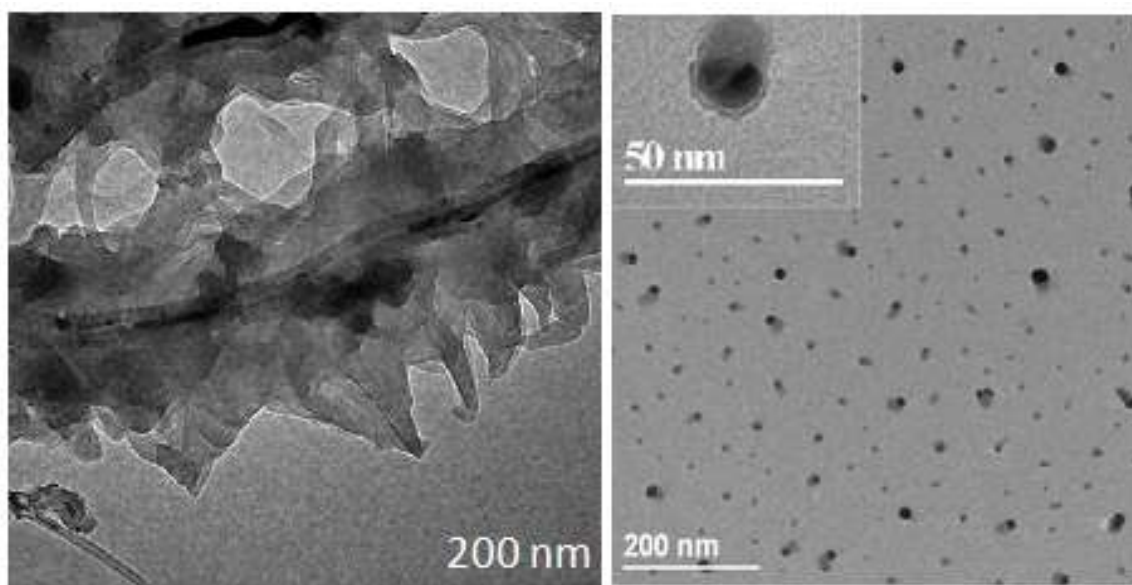


Figura 36: Imagens de MET de NTCs encapsados com PANI (imagem à esquerda) e NPs de Ag envoltas com PANI com estruturas casca-carço. ^[114, 6]

1.8. Compósitos formados com Polímeros Condutores

São inúmeros os trabalhos relatados na literatura envolvendo polímeros condutores juntamente com outros materiais como, por exemplo, Nanopartículas Metálicas e/ou Nanotubos de Carbono. Os objetivos da maioria destes trabalhos, que acrescentam também outros materiais na matriz polimérica, são de aumentar e/ou modificar as propriedades destes materiais e com isso obter materiais com maior número de aplicações.

Jiménez e col.^[115] mostraram em seu trabalho um modelo simples de polimerização química da anilina juntamente com nanotubos de carbono de múltiplas camadas. Para a formação do produto PANI/MWNT, foram deixados os nanotubos de carbono juntamente com anilina, HCl e persulfato de amônio (oxidante) em banho de ultrassom por 24h. Um conjunto de compostos com diferentes concentrações de nanotubos de carbono foram preparados para avaliar e comparar as propriedades entre os mesmos. E com os resultados obtidos, pode-se notar que o controle morfológico é importante e que a presença dos nanotubos de carbono na matriz polimérica, neste caso, não afetou a estrutura química e nem a morfologia da PANI.

Em um outro trabalho também envolvendo nanotubos de carbono e polianilina, Bo e col.^[116] sintetizaram nanocompósito de nanotubos de carbono com PANI através da polimerização in situ. Neste trabalho os nanotubos de carbono foram primeiramente funcionalizados com grupamentos benzenossulfônicos e posteriormente foi feita a polimerização da anilina utilizando persulfato de amônio (oxidante). Esta reação foi realizada utilizando-se banho de ultrassom por 10 minutos e o produto resultante apresentou uma fina camada de PANI sobre a superfície dos nanotubos de carbono, comprovado por imagens de MET e MEV. Através dos resultados eletroquímicos pode-se também notar que o material teve respostas excelentes, além do aumento nos valores de condutividade.

Os dois exemplos apresentados acima mostraram materiais envolvendo polímeros condutores juntamente com nanotubos de carbono. Já em um outro trabalho, Stejskal e col.^[117] apresentaram resultados referentes com a formação de NPs de prata com polianilina. Em tal trabalho, o nitrato de prata, sal precursor das NPs, foi também utilizado como agente oxidante para a polimerização do monômero anilina à PANI, e foi feito estudo da influência do ácido utilizado como dopante nas características do compósito formado. O tamanho médio obtido para as NPs variou entre 40-80 nm.

Um outro exemplo de trabalho envolvendo nanopartículas de prata e polímero condutor é o trabalho de Bober e col.^[118] no qual foi sintetizado um compósito Ag/PANI utilizando como dopante da polianilina o ácido fórmico, novamente a anilina foi oxidada com o nitrato de prata. Foram feitas várias amostras com variação na concentração do ácido fórmico, e com isso pode-se observar dois fenômenos: (a) a oxidação da anilina com nitrato de prata, com baixas concentrações de ácido fórmico, (b) redução do nitrato de prata a prata pelo ácido fórmico, com altas concentrações de ácido fórmico no meio reacional. Neste trabalho foram obtidos materiais constituídos por nanofios de prata revestidos com PANI com o uso de baixas concentrações de ácido fórmico, e ainda partículas esféricas com altas concentrações de ácido fórmico, comprovado por imagens de MET.

O trabalho de Kong e col.^[119] por sua vez envolve a síntese de um nanocompósito que possui três materiais juntos, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono e polímero condutor. Neste trabalho os materiais foram sintetizados em duas etapas: primeiro as NPs de Fe_3O_4 foram sintetizadas sobre as paredes dos nanotubos de carbono e posteriormente foi sintetizada a polianilina através de auto-montagem. Medidas de FTIR e DRX foram feitas para o estudo do compósito final, com medidas de condutividade e magnetização, observou-se que as amostras são condutoras e podem ainda apresentar um comportamento superparamagnético. Já no trabalho de Xu e col.^[120] foi sintetizado um nanocompósito novamente com os três constituintes citados anteriormente, porém agora com nanopartículas de platina. Neste trabalho o material foi sintetizado por duas reações sequenciais. Primeiramente foi feito um material do tipo core-shell PANI/MWNT, com os nanotubos de carbono como os caroços e a polianilina como a casca. Feito isso, as partículas de platina foram depositadas sobre o compósitos pelo método de redução química. Os resultados mostraram que o tamanho das nanopartícula de Pt sobre os compósitos é menor e mais uniforme que quando depositadas diretamente sobre os nanotubos de carbono puros. E através dos estudos eletroquímicos, verificou-se que este material tem seu uso potencial como catalisador em DMFC (célula combustível de metanol direto).

Vários trabalhos encontrados na literatura envolvendo os três materiais que foram utilizados no desenvolvimento dessa dissertação (NTCs, NPs e PCs) são encontrados, entretanto, em sua grande maioria os autores reportam a síntese de nanocompósitos contendo apenas dois dos materiais citados. Além disso, os poucos trabalhos que envolvem a síntese de compósito contendo NTCs, NPs e PCs mostram sempre rotas sintéticas envolvendo mais de duas etapas consecutivas. Desta maneira, esta dissertação de mestrado se dedicou a um estudo

de uma nova rota sintética de nanocompósitos contituídos por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina, obtidos em uma rota de síntese única. O interesse em estudar este sistema baseou-se em trabalhos já desenvolvidos no GQM-UFPR, como por exemplo o desenvolvido por Oliveira e col.^[121] onde estudou-se nanocompósitos formados por nanotubos de carbono, nanopartículas de ouro e politiofeno obtidos em uma única etapa de síntese. Sendo assim este trabalho foi uma extensão natural do trabalho anteriormente citado, sendo uma proposta nova e inédita para a produção de novos materiais com aplicações extremamente promissoras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo geral a síntese de nanocompósitos constituídos por nanotubos de carbono, nanopartículas de prata e polianilina, produzidos em uma única etapa de síntese, na qual a polianilina foi oxidada pelo precursor da prata metálica, ocorrendo assim a sua redução e conseqüente formação das nanopartículas metálicas.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho foram centrados em:

- i) Síntese e caracterização de nanocompósitos constituídos por NTCs, NPs de prata e PANI obtidos em rota única de síntese;
- ii) Estudo da influência das seguintes variáveis sintéticas: a) tempo de reação, b) pH do meio reacional e c) concentração dos reagentes;
- iii) Caracterização físico-química de todos os nanocompósitos obtidos, na tentativa de relacionar o efeito da modificação das variáveis de síntese no material final obtido;

3. EXPERIMENTAL

3.1. Síntese dos Nanotubos de Carbono

Os nanotubos de carbono utilizados nesse trabalho foram os de múltiplas camadas, cuja rota de síntese foi desenvolvida no grupo de pesquisa GQM-UFPR.^[42] De forma resumida, foi introduzido um tubo de quartzo em um forno tubular contendo duas zonas de aquecimento, chamadas de forno 1 e forno 2. Foram colocados aproximadamente 0,7g de ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$ – Fluka) em um cadinho de alumina e este foi inserido próximo da primeira zona de aquecimento do forno (forno 1, Figura 37). O tubo de quartzo foi conectado a um sistema de purga com argônio conforme Figura 37. Antes de iniciar o aquecimento, o forno foi purgado por 30 minutos com argônio. Aqueceu-se o forno 1 a 300°C e inseriu-se o cadinho no forno previamente aquecido através do deslizamento do tubo de quartzo para que o ferroceno fosse totalmente sublimado. Neste processo o precursor foi levado pelo fluxo do gás de arraste até o segundo estágio do forno (forno 2) previamente aquecido a 900°C. O aquecimento foi iniciado de forma que as duas regiões alcançassem as temperaturas desejadas concomitantemente. Depois de 30 minutos, o sistema foi desligado e esperou-se seu resfriamento à temperatura ambiente, ainda sob fluxo constante de argônio. Após a deposição dos NTCs e o forno desligado e resfriado a temperatura ambiente, os NTCs foram recolhidos das paredes do tubo de quartzo na região 2. A Figura 37 apresenta um esquema do aparato de síntese dos NTCs.

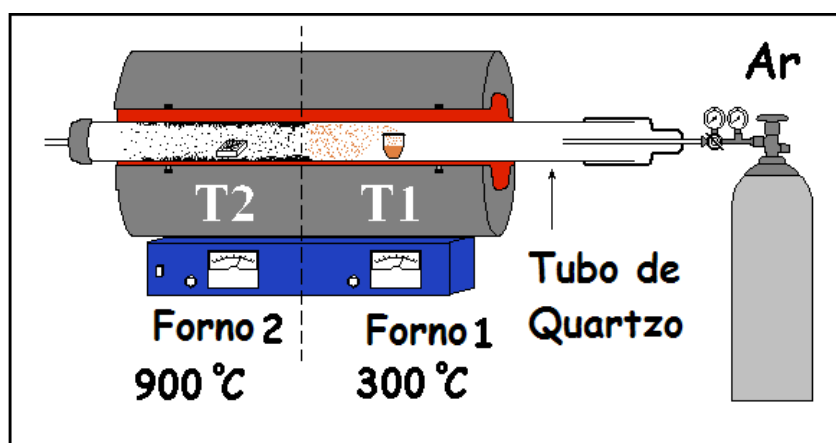


Figura 37: Ilustração esquemática do aparato utilizado na síntese dos NTCs.^[42]

3.2. Tratamento e Funcionalização dos NTCs

O tratamento prévio dos NTCs foi feito com base no artigo de Li e cols.^[115] onde foi utilizado como agente oxidante uma solução de peróxido de hidrogênio. O peróxido de hidrogênio (Vetec) foi previamente analisado através da titulação com permanganato de potássio padrão, cuja concentração obtida foi de 33,6%.

Para o tratamento, 20 mg de NTCs foram colocados em um balão de fundo redondo (100 mL) juntamente com 80 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Esta solução foi deixada em refluxo por duas horas ($126^{\circ}C$). Após esse tempo, o refluxo foi desligado, e o balão mantido sob aquecimento para a evaporação do peróxido de hidrogênio. Após a evaporação completa, foi adicionada água destilada e o balão foi colocado em banho de ultrassom até a remoção total do produto das paredes do balão. Posteriormente, o sólido foi separado por centrifugação, lavado por 3 vezes com água destilada e etanol (até $pH = 7$) e separado também por centrifugação. O sólido obtido foi seco em estufa a $50^{\circ}C$, e o rendimento desse tratamento foi de 85%. A Figura 38 mostra um esquema do aparato utilizado neste tratamento.

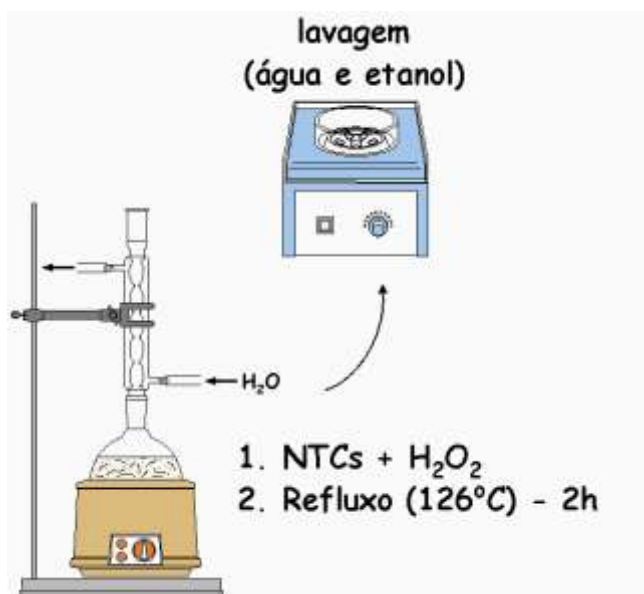


Figura 38: Esquema do tratamento e funcionalização dos NTCs com peróxido de hidrogênio.

3.3. Síntese dos nanocompósitos: NTCs/NPs Ag^0 /PANI

A maioria dos reagentes utilizados para as sínteses dos nanocompósitos não foi submetido a tratamento prévio: $AgNO_3$ (Merck), HNO_3 (Merck), etanol (Merck). A anilina

(Across) utilizada foi destilada anteriormente ao uso e acondicionada em geladeira. Todas as soluções aquosas foram preparadas utilizando-se água destilada. O procedimento experimental utilizado em cada uma das amostras será explicitado a seguir:

1. Amostra An1Ag0,1Ac++: Em um balão de fundo redondo (50 mL) contendo 4 mL de uma solução aquosa de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionado 6 mg de NTCs previamente tratados, e essa mistura foi levada a um banho de ultrassom e deixada por 1h para dispersão dos NTCs. Após esse tempo, foi adicionado 7,58 mg AgNO_3 previamente dissolvido em 2 mL de água destilada e 40 μL de anilina e a mistura reacional foi mantida sob agitação durante 24h. Após o período estipulado, a agitação foi desligada e foi adicionado à solução a 10 mL de etanol. A mistura foi separada por centrifugação (3000 rpm por 15 min). Foram realizadas ainda outras três lavagens do sólido com etanol para retirar as impurezas e o sólido final obtido foi seco em estufa a 40°C pelo período de 24h. A razão molar entre os reagentes foi: Anilina: $\text{AgNO}_3 = 1:0,1$; Anilina: $\text{HNO}_3 = 1:10$.

2. Amostra An1Ag0,1Ac+: preparada exatamente da mesma maneira que a amostra An1Ag0,1Ac++, mas com variação na concentração do HNO_3 do meio reacional para $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$.

3. Amostra An1Ag0,1Ac-: neste caso, a rota sintética foi repetida como nas amostras anteriores, porém com a concentração do HNO_3 no meio reacional modificado para $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4. Amostra An1Ag0,1Ac--: foi feita de maneira similar às sínteses anteriormente descritas, com a modificação da concentração do HNO_3 no meio reacional para $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

5. Amostra An1Ag00,005Ac--: esta amostra foi produzida com o mesmo procedimento da amostra 4, porém com modificação na concentração do AgNO_3 para $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

6. Amostra An0,05Ag0,1Ac--: foi feita também de maneira similar àquela da amostra 4, porém neste caso a redução da concentração foi feita para a anilina, ($1,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).

7. Amostra An0,1Ag0,01Ac--: nesta amostra foi feita uma diminuição da concentração de ambos os reagentes, AgNO₃ e anilina, ao mesmo tempo, com concentrações variando para 2,2x10⁻³ molL⁻¹ e 2,2x10⁻² mol.L⁻¹, respectivamente.

As amostras 1, 2, 3 e 4 foram repetidas exatamente nas mesmas condições, porém na ausência do AgNO₃ e foram nomeadas como: An1Ac++, An1Ac+, An1Ac- e An1Ac--.

Todas as amostras descritas anteriormente foram deixadas sob agitação por 24h. Novas amostras, seguindo exatamente o mesmo procedimento foram feitas, porém com tempo de agitação de 120h. Além disso todas as amostras foram também sintetizadas na ausência de NTCs no meio reacional, para efeito de comparação. As condições experimentais variadas neste trabalho estão mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Siglas de cada uma das amostras e respectivamente condições experimentais de cada amostra de nanocompósitos NTC/NPs Ag/ PANI.

Amostras	Anilina	AgNO ₃	Acido Nítrico
An1Ag0,1Ac++	1	0,1	10
An1Ag0,1Ac+	1	0,1	4,5
An1Ag0,1Ac-	1	0,1	0,45
An1Ag0,1Ac--	1	0,1	0,007
An1Ag0,005Ac--	1	0,005	0,007
An0,05Ag0,1Ac--	0,05	0,1	0,007
An0,1Ag0,01Ac--	0,1	0,01	0,007
An1Ac++	1	-	10
An1Ac+	1	-	4,5
An1Ac-	1	-	0,45
An1Ac--	1	-	0,007

A sigla de cada uma das amostras reflete as condições em que elas foram sintetizadas, onde An = Anilina, Ag = nitrato de prata e Ac = ácido nítrico. Os números presentes logo

após a sigla de cada reagente refletem o número de mols de cada um na reação e os símbolos ++, +, - e -- refletem as quantidades de ácido nítrico presentes no meio reacional, indo da solução mais concentrada (++) para a menos concentrada (--) respectivamente.

Para efeito de comparação, a amostra An1Ag0,1Ac+ foi feita ainda utilizando-se NTCs sem o tratamento prévio com H₂O₂ (NTCs pristine), com NTCs tratados com HNO₃/H₂SO₄, e também com NTCs tratados com H₂O₂, mas na ausência do preenchimento com espécies de ferro (ou seja com a cavidade interna vazia).

3.4. Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas pelas seguintes técnicas:

3.4.1. Difratometria de Raios x

Os difratogramas de raios x foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. Para fazer as medidas as amostras foram colocadas na forma de pó em porta amostra de vidro.

3.4.2. Espectroscopia Raman com resolução espacial

Os espectros raman foram obtidos em um espectrofotômetro Renishaw, acoplado a um microscópio ótico, com resolução espacial de 1 μm (lente de 50x). Foi utilizada a linha de excitação do laser de He-Ne (632,8nm) e linha de excitação no verde (514,3 nm), a potência utilizada foi menor que 1 mW. Para cada amostra de nanocompósito, dez espectros foram obtidos em diferentes porções do amostra. Para os experimentos de tratamento prévio dos NTCs, dez espectros foram obtidos em diferentes regiões das amostras. A faixa espectral analisada foi de 180 a 2000 cm^{-1} , com acumulações variando de 1 a 10.

3.4.3. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de transmissão foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Bio-Rad, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de transmissão, utilizando resolução de 4 cm^{-1} . Foram acumuladas 64 vareduras para cada espectro. As amostras foram preparadas macerando as mesmas juntamente com KBr, previamente seco em estufa, na proporção de 1 de amostra para 100, em massa, de KBr.

3.4.4. *Análise termogravimétrica*

Os resultados das análises termogravimétricas foram obtidas em um equipamento SDT Q 600 (TA Instruments), utilizando-se ar sintético com fluxo de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com taxa de aquecimento de $10^\circ \text{ C} \cdot \text{min}^{-1}$ e a amostra foi acondicionada em cadinho de alumina na forma de pó.

3.4.5. *Voltametria cíclica*

Para realização das medidas de voltametria cíclica utilizou-se um potenciostato AUTOLAB – Tipo III (Eco-Chimie) com software GPES 4.9. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os filmes dos nanocompósitos que foram depositados atarves de “casting” sobre eletrodos de FTO, eletrodos de Ag/AgCl como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Foi utilizado como eletrólito solução de HNO_3 $1 \text{ Mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a velocidade de varredura utilizado foi de 10 mV/s .

3.4.6. *Microscopia eletrônica de transmissão*

As imagens foram obtidas no equipamento JEOL JEM-1200. Amostras foram preparadas adicionando uma gota da dispersão em etanol do pó dos nanocompósitos sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono. A tensão da fonte utilizada foi de 110 kV .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Pré -tratamento e Funcionalização dos NTCs

A pureza dos nanotubos de carbono é de extrema importância, principalmente por limitar as suas aplicações, e no caso da obtenção de nanocompósitos, por limitar a homogeneidade do material final, uma vez que grandes quantidades de impurezas freqüentemente resultam em materiais de difícil reprodutibilidade. Assim, cada método de síntese produz um tipo específico de nanotubo de carbono juntamente com carbono amorfo, pequenos fulerenos (C_{60}) e resíduos de catalisador. Estes resíduos de síntese geralmente ficam incorporados aos NTCs, e para melhorar sua pureza, existem vários métodos de pré -tratamento relatados na literatura.^[44,122]

Além da grande quantidade de impurezas, geralmente os NTCs encontram-se em “bundles” ou feixes de NTCs, o que torna sua dispersão no meio reacional extremamente dificultada. Para contornar estes problemas foi escolhido um tratamento químico prévio dos NTCs para desenvolvimento deste trabalho: refluxo por 2h com H_2O_2 , tratamento este que, além de retirar as impurezas, funcionaliza as paredes dos NTCs com grupamentos -C-OH e -COOH. Esses grupos funcionais quimicamente ligados aos nanotubos podem ser utilizados de forma a facilitar a sua solubilidade e dispersabilidade em meios reacionais, auxiliando assim a preparação de nanocompósitos mais homogêneos. A Figura 39 apresenta uma ilustração dos NTCs com suas paredes funcionalizadas, após tratamento químico.

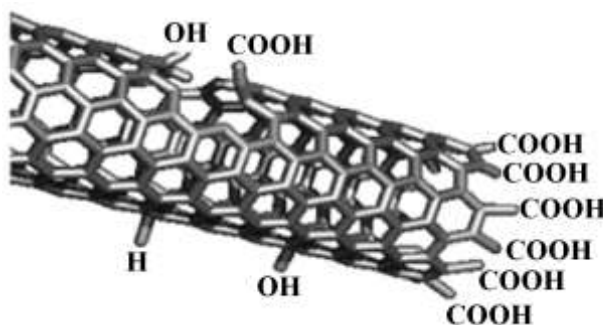


Figura 39: Ilustração dos NTCs com suas paredes funcionalizadas.

Os primeiros resultados apresentados então, serão os relacionados com a caracterização dos NTCs pristine e pós-tratamento com peróxido de hidrogênio.

Primeiramente, com relação ao rendimento, o tratamento dos NTCs com H_2O_2 resulta em valores de 85%, e a perda ocorre devido à remoção de carbono amorfo, outras formas de carbono e partículas metálicas que foram produzidas durante a síntese dos NTCs.

As análises de difratometria de raios X dos NTCs *pristine*, presentes na Figura 40 mostram a presença de picos relacionados a ferro metálico, óxidos de ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$), carbetos de ferro, e um pico em $26,2^\circ$, que está relacionado ao plano (002) de materiais gráfiticos, relacionado com a distância entre as folhas concêntricas de grafeno nos NTCs de múltiplas camadas. As espécies de óxidos de ferro estão relacionadas à presença de baixo teor de oxigênio no argônio utilizado durante a síntese dos NTCs. ^[123]

Quando se compara o difratograma de raios X do NTCs *pristine* (Figura 40 (a)), com o difratograma dos NTCs tratados (Figura 40 (b)), pode-se notar que a proporção de ferro metálico ($\alpha\text{-Fe}$), indicado pela intensidade relativa do pico centrado em $44,7^\circ$ diminui em aproximadamente 30% em relação à intensidade do pico $26,2^\circ$ dos NTCs. Pode-se notar também a diminuição dos picos relacionados às diferentes espécies de óxidos de ferro (marcados com os símbolos \circ e \diamond na Figura 40) mostrando assim que com esse tratamento é possível reduzir a quantidade de espécies de ferro, entretanto, para a retirada completa das espécies de ferro dos NTCs é necessário o tratamento posterior com um ácido forte, como por exemplo HCl ou H_2SO_4 . ^[122]

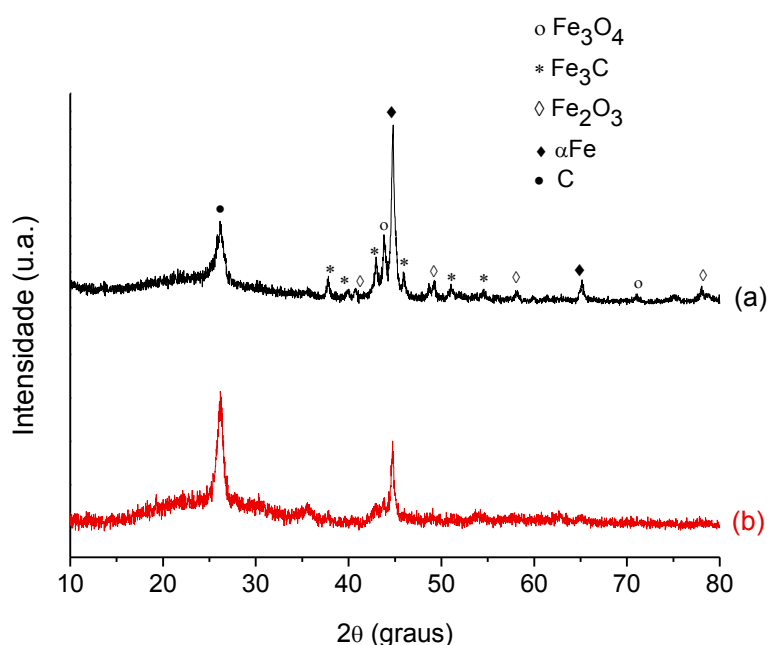


Figura 40: Difratograma de raios X dos NTC (a) *pristine* (não tratados) contendo a identificação dos picos e (b) difratograma dos NTCs tratados.

A Tabela 3 mostra a atribuição-tentativa dos picos relacionados com cada material, juntamente com as distâncias encontradas para cada um dos planos de difração citados.

Tabela 3: Atribuição-tentativa dos picos de difração de raios X dos NTCs antes e após tratamento com H₂O₂.

[123, 42]

2 θ	d (Å)	Atribuições (hkl)	
26,24	3,40	C	(002)
37,74	2,38	Fe ₃ C	(112)
39,83	2,26	F ₃ C	(200)
40,78	2,21	Fe ₂ O ₃	(113)
42,92	2,10	F ₃ C	(121)
43,84	2,06	Fe ₃ O ₄	(400)
44,72	2,03	α -Fe	(110)
45,98	1,97	F ₃ C	(211)
49,2	1,85	Fe ₂ O ₃	(024)
51,07	1,78	F ₃ C	(212)
54,55	1,68	F ₃ C	(220)
58,22	1,58	Fe ₂ O ₃	(018)
65,15	1,43	α -Fe	(200)
71,0	1,33	Fe ₃ O ₄	(620)
78,12	1,22	Fe ₂ O ₃	(036)

A técnica de espectroscopia Raman é muito utilizada na caracterização de NTCs, e é considerada uma ferramenta muito poderosa por permitir a determinação de parâmetros estruturais, e consequentemente o diâmetro, a quiralidade e o grau de ordenamento dos mesmos. Os resultados dessa técnica também nos informam a natureza eletrônica dos nanotubos, ou seja, se os nanotubos ressonantes são metálicos ou semicondutores, através da observação das bandas chamadas de Banda D, Banda G e Banda G' (um sobretom da banda D).^[19]

A banda D pode ser associada a defeitos na estrutura cristalina, e consequentemente com a presença de carbono amorfo, indicando a desordem dos átomos de carbono com hibridização sp². Esse modo é dispersivo, ou seja, sua frequência depende da energia do laser e é observada no intervalo de 1300 – 1400 cm⁻¹. A banda G (bandas em 1500 – 1600 cm⁻¹) é associada aos estiramentos C-C tangentes à superfície dos tubos. Este modo reflete a

integridade estrutural das ligações sp^2 dos átomos de carbono do nanotubo, já a banda G' não está relacionada a defeitos e sim à cristalinidade da parede.^[124-125]

A Figura 41 mostra os resultados de espectroscopia Raman ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) dos NTCs *pristine* e NTCs *tratados*. No espectro dos NTCs *pristine* pode-se observar a presença das três bandas, banda D centrada em 1335 cm^{-1} , banda G centrada em 1588 cm^{-1} e a banda G' centrada em 2670 cm^{-1} . Além dessas bandas nota-se a presença de sinais centrados em 220, 283 e 397 cm^{-1} , que estão relacionadas às espécies Fe_2O_3 e Fe_3O_4 presentes na amostra.^[126]

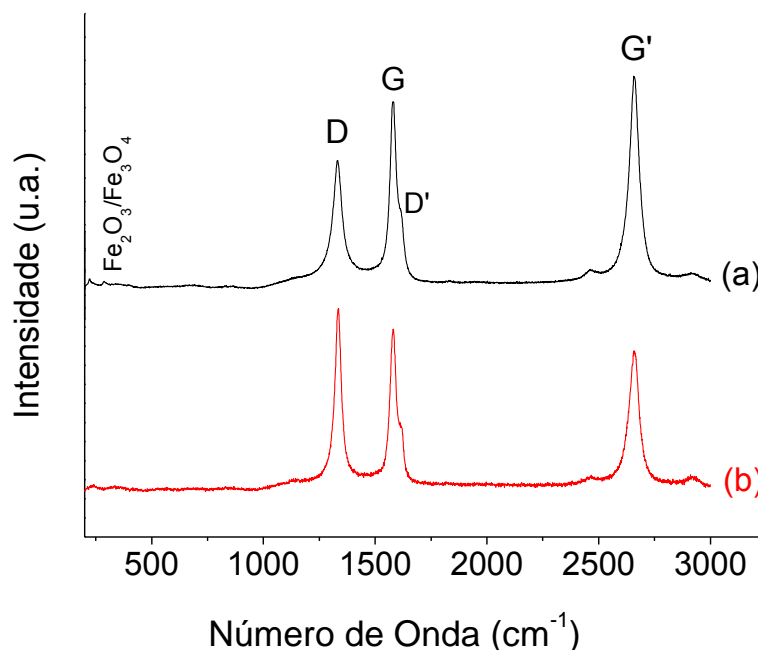


Figura 41: Espectros Raman ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) (a) dos NTCs *pristine* (não tratados) e (b) NTCs tratados com H_2O_2 .

Para efeitos práticos, a relação entre as áreas das bandas D e G dado por (A_D/A_G) , bem como a relação entre suas intensidades (I_D/I_G) , são muito utilizadas para estimar o grau de cristalinidade dos materiais à base de carbono. Quanto mais próximo de zero for esta relação, maior a qualidade cristalina do material.

Além da retirada de impurezas, o tratamento com H_2O_2 leva à funcionalização dos NTCs. Neste contexto, a literatura mostra que, com a funcionalização das paredes dos NTCs, são introduzidos defeitos na sua estrutura.^[44,127] Isso ocorre devido à incorporação dos grupos funcionais na sua superfície levando à mudança de algumas ligações sp^2 para sp^3 , sendo que nessa situação a razão I_D/I_G é aumentada.^[128] Através da análise e comparação dos espectros (NTCs *pristine* e NTCs *tratados*) da Figura 41, pode-se verificar um aumento na relação de áreas das bandas D e G após o tratamento com H_2O_2 , indicando a obtenção de um material

mais defeituoso, devido aos grupamentos citados presentes nas paredes dos NTCs, como esperado. Foram obtidos uma série de espectros de cada amostra e o valor médio da razão I_D/I_G foi igual a 1,00 para os NTCs *pristine* e um valor médio de 1,25 foi encontrado para os NTCs *tratados*. Pode-se observar também que a banda G' , relacionada à cristalinidade dos NTCs, teve sua intensidade diminuída em relação à banda D, indicando que o material tornou-se menos cristalino com o tratamento. Um ombro localizado na região de maior energia da banda G, chamada banda D' , induzida por defeitos, mostrou variação quando vista no espectro dos NTCs *pristine* e *tratados*. Através da deconvolução matemática dessa banda, observou-se um aumento na sua área em relação à mesma banda dos NTCs *pristine*, provavelmente devido a defeitos presentes nas paredes dos NTCs *tratados*.

A análise termogravimétrica permite verificar a presença das diferentes formas de carbono na amostra, através da análise da temperatura em que os eventos de perda de massa ocorrem, bem como verificar a presença de partículas metálicas do catalisador. Sabe-se que cada estrutura de carbono queima em uma determinada faixa de temperatura, por exemplo, a temperatura de oxidação para carbono amorfo varia de 250 a 300°C, de 300 a 350°C para grafeno, 400 a 450°C para NTCs com defeitos e de 590 a 650°C para MWNTs.^[129]

A Figura 42 apresenta as curvas de análise termogravimétrica (TGA) dos NTCs antes e após o tratamento com H_2O_2 , juntamente com as respectivas derivadas das curvas de perda de massa.

Na curva dos NTCs *pristine* observa-se uma perda de massa de 57% entre 400°C e 600°C, devido à oxidação dos NTCs e outras formas de carbono a CO_2 , uma vez que a análise foi feita em atmosfera de ar. Os 44,5% restantes se devem às espécies de Fe presentes na amostra, como descrito anteriormente pelos resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman. A temperatura de oxidação máxima dos NTCs *pristine* foi de aproximadamente 515°C. Após o tratamento dos NTCs com H_2O_2 a curva termogravimétrica apresentou uma perda de 4,8% até temperatura de 140°C, que pode estar relacionada com a perda de solvente ou espécies adsorvidas. Pode-se notar que, com o tratamento, a temperatura de oxidação máxima foi alterada para 630°C, indicando a retirada de outras formas de carbono, cuja presença tende a baixar a temperatura de oxidação do material. A perda de massa relativa à oxidação dos NTCs foi de 40,1% no intervalo de 485°C e 730°C, e a massa residual foi de 58,72%. Em relação a essa porcentagem de resíduo remanescente das análises termogravimétricas, pode-se observar a concordância com os dados de raios X, onde o

tratamento dos NTCs utilizando H_2O_2 mostrou-se eficiente na remoção de outras formas de carbono presentes na amostra sem, no entanto, remover todas as espécies metálicas presentes.

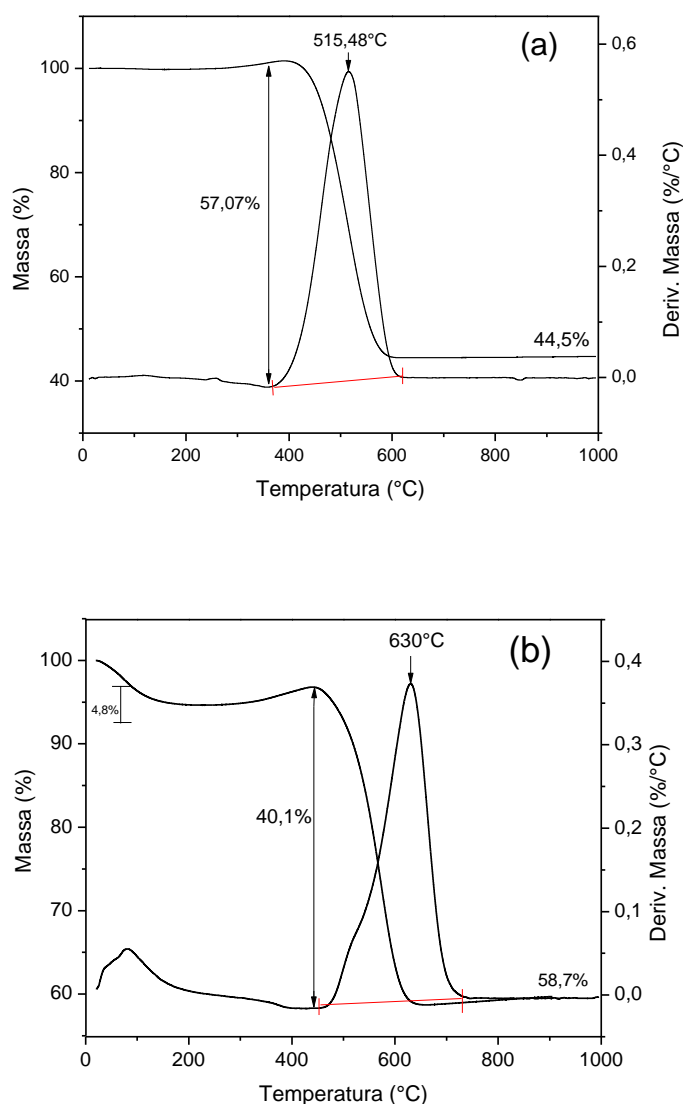


Figura 42: Análise termogravimétrica (a) dos NTCs *pristine* e (b) NTCs *tratados*.

Uma técnica fundamental na análise de materiais com escala de tamanho nanométrica é a microscopia eletrônica de transmissão (MET), que permite a visualização direta da projeção do nanomaterial, tornando possível a determinação da morfologia, distribuição de tamanhos das partículas, homogeneidade do material, etc, sendo assim uma técnica importante para qualquer sistema com escala reduzida de tamanho.

Na Figura 43 são apresentadas as imagens obtidas das amostras de NTCs *pristine* e NTCs tratados. Em ambos os casos pode-se observar a presença de um grande número de NTCs de camadas múltiplas, além de algumas outras estruturas de carbono. Tanto os NTCs

quanto as outras formas de carbono estão preenchidas ou encapsuladas com partículas de alto contraste, que podem ser relacionadas à espécies de Fe, como descrito anteriormente.

Através da análise detalhada das imagens podemos comprovar que o tratamento com peróxido de hidrogênio diminui a quantidade de formas de carbono diferentes de NTCs, sem entretanto remover as espécies de ferro (α Fe, carbeto e óxidos) presentes na amostra.

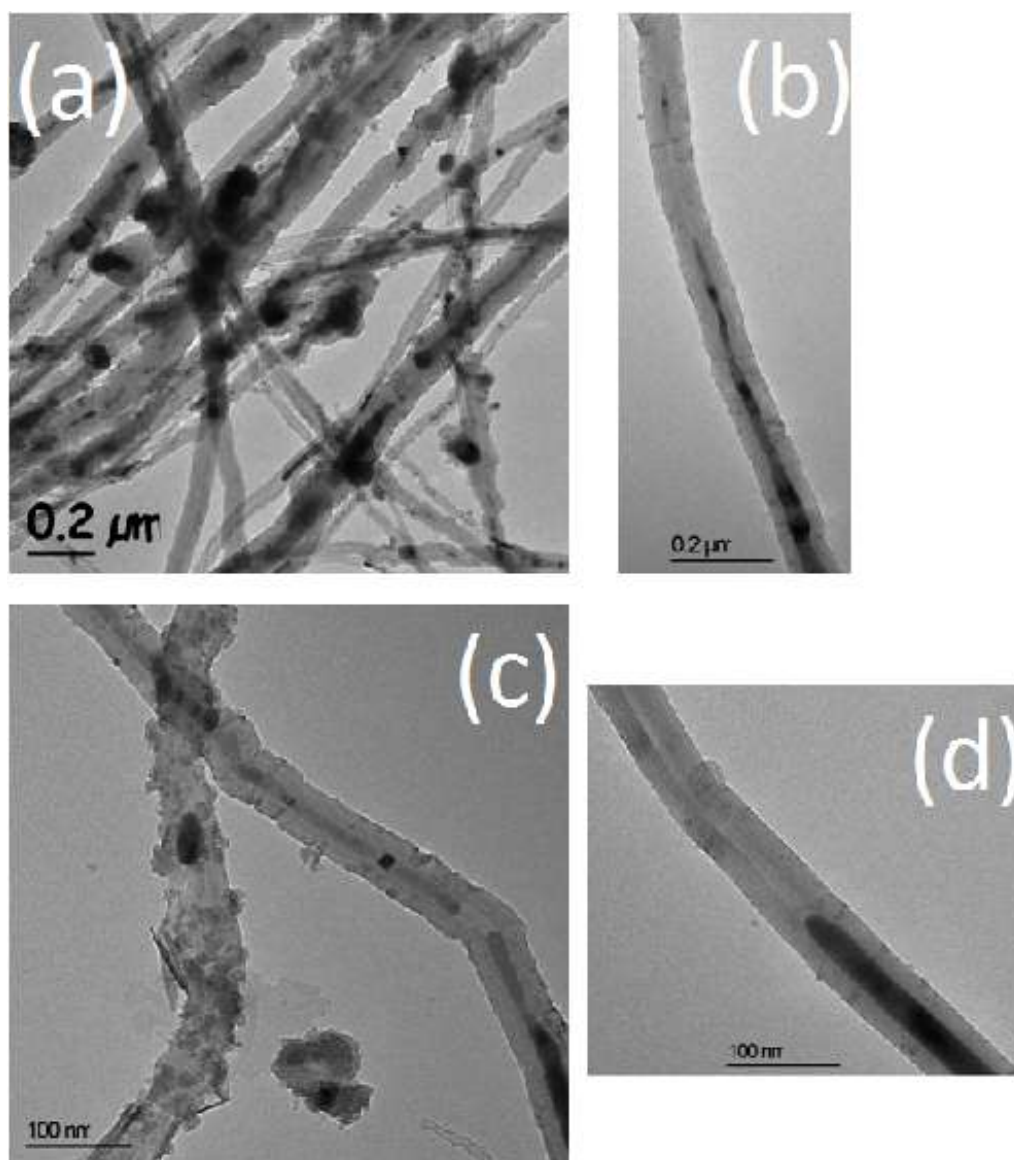


Figura 43: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão, (a) e (b) NTCs *pristine* e (c) e (d) NTCs *tratados*.

Feita a caracterização prévia dos NTCs e NTCs tratados utilizados no decorrer deste trabalho, será então apresentados e discutidos os resultados dos nanocompósitos obtidos.

4.2. Nanocompósitos formados por Nanotubos de carbono, Nanopartículas de Ag e Polianilina

O presente trabalho teve como objetivo principal a síntese e caracterização de nanocompósitos formados por NTCs, NPs de Ag e PANI, uma vez que, além de não existir nenhum relato na literatura descrevendo materiais com tais características, tem-se neste caso, uma aplicação possível, entre outras, em dispositivos fotovoltaicos. Com a obtenção destes nanocompósitos, temos em um mesmo material um polímero fotoativo, um material captador de elétrons (os NTCs) e um material captador de buracos (as NPs), o que poderia aumentar a eficiência da conversão de energia luminosa em elétrica, em função de evitarmos a recombinação dos *éxcitons*, o que diminui drasticamente a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos baseados em polímeros orgânicos. Além disso, a ocorrência de *plasmon* associada à presença de NPs metálicas frequentemente tem sido relatada como responsável por uma intensificação da absorção ótica em tais dispositivos, o que também traria uma intensificação na sua eficiência.^[130]

Antes de ser iniciadas as reações para obtenção de tais nanocompósitos, foram feitos testes da mistura do monômero (anilina) com o sal precursor das NPs de prata (AgNO_3) em meio ácido (HNO_3), na tentativa da obtenção de nanocompósitos NPs/PANI, que serviram como um “branco” para o entendimento das características do sistema mais complexo contendo os NTCs. Entretanto, apesar de um relato na literatura de obtenção de tal sistema, nenhuma das reações testadas nas concentrações e condições propostas resultou em materiais que pudessem ser devidamente isolados e caracterizados. As condições iniciais de síntese, como meio reacional e concentrações de cada reagente, foram baseados em experiências prévias do grupo com sistemas similares, contendo NTCs, NPs de ouro e politiofeno.^[121]

Como foi dito anteriormente, para obtenção de nanocompósitos mais homogêneos e de alta reprodutibilidade, a estabilidade da dispersão dos NTCs no meio aquoso é de importância fundamental. Sendo assim, foram utilizados NTCs previamente tratados com H_2O_2 , e imediatamente antes da adição dos reagentes, os NTCs foram deixados no meio reacional ácido por 1h em banho de ultrassom, garantindo uma boa qualidade da dispersão.

Mesmo diante da não obtenção do sistema NPs Ag/PANI, todos os testes preliminares realizados na presença dos NTCs no meio reacional resultaram em amostras contendo os 3 componentes do nanocompósito proposto, como veremos no correr do texto, com a discussão de cada uma das técnicas de caracterização. Assim, os nanocompósitos foram obtidos em uma

única etapa de síntese, na qual o AgNO_3 foi o agente oxidante do monômero (anilina) e o precursor das NPs de prata. Durante a reação, a proposta é que ocorre primeiramente a protonação do monômero, pelo ácido nítrico, e logo após o AgNO_3 começa o processo de oxidação do monômero, sendo reduzido para formar prata metálica. Dessa forma, a polianilina e a prata metálica são formadas concomitantemente na reação. A polianilina formada pode agir como um agente passivante, evitando o crescimento das partículas de prata, e resultando em nanopartículas cujo tamanho depende de todas as variáveis de síntese. A Figura 44 mostra uma proposta de equação química para essa síntese das NPs de prata juntamente com a Polianilina.

Foram feitas diversas amostras com variação na concentração de seus constituintes e ainda com dois diferentes tempos: 24 e 120h, e após o tempo de reação, as amostras isoladas possuíam coloração preta e não a cor verde esperada para amostras contendo a PANI na forma sal esmeraldina, provavelmente devido à cor escura dos NTCs. Todas as amostras obtidas possuíam boa dispersão em etanol, solvente que foi utilizado para a obtenção dos filmes dessas amostras para determinadas caracterizações. Esta boa dispersão mostrou que esse nanocompósito com os três constituintes possui propriedades diferentes da polianilina isolada ou NTCs isolados, uma vez que estes não apresentam uma boa dispersibilidade na maioria dos solventes.

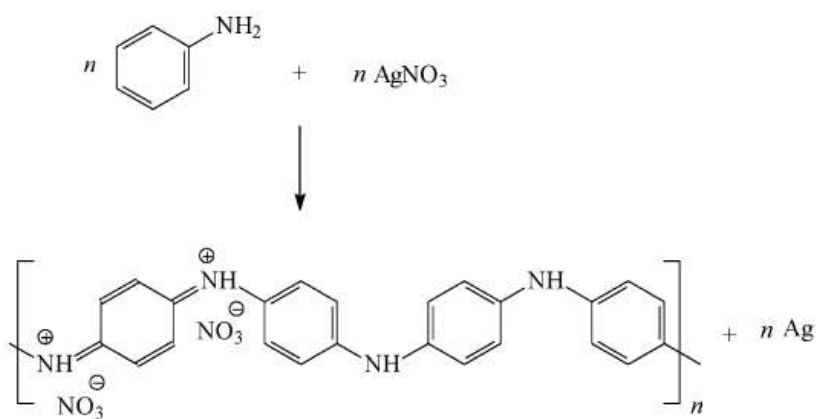


Figura 44: Reação esquemática proposta para formação das NPs de Ag e PANI.^[125]

Foram então sintetizados diferentes grupos de amostras, mantendo-se fixa a quantidade de NTCs e variando-se a concentração de HNO_3 , AgNO_3 e anilina, o que resultou em 7 diferentes sistemas, como mostrado na tabela 2 (parte experimental).

A primeira tentativa de obtenção dos nanocompósitos NTCs/NPs Ag/ PANI foi feita utilizando-se NTCs *pristine*, ou seja, sem tratamento prévio, entretanto, provavelmente em função da baixíssima qualidade da dispersão de tais NTCs, as reações não foram bem sucedidas. Assim, através dos resultados previamente descritos pode-se deduzir que os NTCs podem estar agindo como uma espécie de semente para que a reação se inicie.

Ainda para controle, foram feitas diversas sínteses na ausência do AgNO_3 , uma vez que os NTCs utilizados possuíam uma grande quantidade de espécie de ferro, o que também poderia servir como agente oxidante na obtenção da PANI. Todos os resultados relacionados com cada um dos grupos de amostras serão devidamente discutidos no decorrer do texto.

Passa-se então para a discussão do primeiro conjunto de amostras, onde foi feita a variação na concentração do ácido nítrico presente no meio reacional.

4.3. Obtenção dos Nanocompósitos – Variação da concentração de HNO_3

Como dito anteriormente, a primeira discussão será dos resultados obtidos para os nanocompósitos sintetizados com a variação na concentração do ácido nítrico no meio reacional, nas amostras produzidas com tempo de reação de 24 horas. Todos os nanocompósitos sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas, na tentativa de elucidação de suas características e propriedades. Os resultados mostrados são relacionados a quatro amostras com siglas An1Ag0,1Ac++, An1Ag0,1Ac+, An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--.

Primeiramente as diferentes amostras deste conjunto foram caracterizadas por difração de raios X e os difratogramas das 4 amostras sintetizadas, juntamente com o difratograma do NTCs estão apresentados na Figura 45.

Como já mostrado anteriormente os NTCs apresentam picos de difração relacionados aos planos 002 do espaçamento entre as camadas concêntricas de grafeno, e picos relacionados à diferentes fases de óxidos de ferro, carbeto de ferro e ferro metálico. Nos difratogramas relacionados aos nanocompósitos, foi observado, além da presença de picos relacionados às fases α Fe e Fe_3O_4 , todos os picos de reflexão relacionados à prata metálica com estrutura cúbica de face centrada (cfc). Os picos relacionados à prata metálica e a atribuições de seus respectivos planos estão apresentados na Tabela 4.

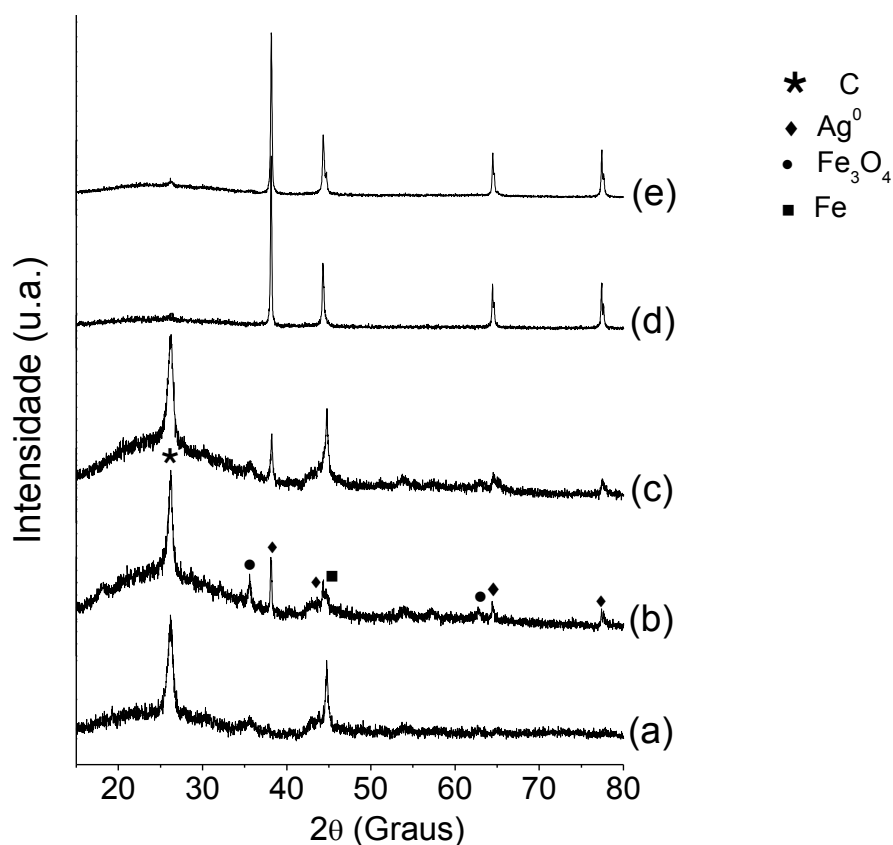


Figura 45: Difratoigramas de raios X dos nanocompósitos obtidos com variação da concentração do ácido nítrico no meio reacional: (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--.

Tabela 4: Atribuições dos valores de 2θ e os planos hkl relacionados a prata metálica.^[123]

2θ (graus)	(hkl)	d (Å)
38,1	(111)	2,35
44,3	(200)	2,04
64,49	(220)	1,44
77,4	(311)	1,23

Além da confirmação da formação da prata metálica em todas as amostras, indicando o sucesso da rota proposta, os difratogramas sugerem a existência de uma dependência do tamanho das partículas formadas com a concentração de ácido nítrico. Pode-se notar nos diferentes difratogramas que as “larguras à meia altura” dos picos apresentam-se menores nas amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--. Sabe-se que quanto maior a largura meia altura do

pico de intensidade 100% no difratograma de raios X, menor o tamanho médio das partículas, e assim os resultados mostrados na Figura 45 indicam uma relação direta entre a concentração do ácido nítrico e a diminuição da largura meia altura, evidenciando que as estruturas de Ag são formadas com diferentes tamanhos de partícula, e que as menores partículas são obtidas com maior concentração de ácido no meio reacional.

A partir do difratograma de raios X, pode-se ainda estimar o tamanho médio das partículas formadas, através da lei de Scherrer, que é descrita da seguinte forma:

$$D = K \cdot \lambda / B \cos \theta$$

onde D = diâmetro médio das partículas, B = largura a meia altura do pico de maior intensidade, θ = ângulo do pico de maior intensidade, K = constante cujo valor depende do formato das partículas e λ = comprimento de onda da radiação do Cu ($\lambda=1,5406\text{\AA}$).

Aplicando-se a lei de Scherrer aos difratogramas das amostras presente na Figura 45 e utilizando-se o valor de K = 0,9 (que é o valor adotado para partículas com formato esférico), obteve-se o diâmetro médio das partículas cujos resultados estão apresentados na Tabela 5. Foi visto então uma diminuição do tamanho médio das NPs Ag com o aumento da concentração de HNO₃ no meio reacional, como esperado frente às larguras dos picos.

Tabela 5: Largura à meia altura do pico (111) da prata cfc e tamanho médio das nanopartículas das amostras sintetizadas com variação na concentração do HNO₃ no meio reacional.

Amostra	Largura 1/2 altura (graus) (111)	Tamanho médio (nm)/ Scherrer
An1Ag0,1Ac++	0,26	62,4
An1Ag0,1Ac+	0,25	64,9
An1Ag0,1Ac-	0,20	81,1
An1Ag0,1Ac--	0,19	85,4

Este resultado pode estar relacionado com o efeito da concentração do HNO₃ na velocidade de polimerização da PANI na reação. Com a concentração baixa de ácido, a protonação e consequente polimerização da PANI ocorrem mais lentamente, resultando numa

demora da passivação das NPs de prata, fazendo com que as mesmas se aglomerem e cresçam o que não ocorre com o aumento da concentração do ácido no meio reacional.

Comprovada a formação da prata metálica, passa-se então para o estudo das amostras através da espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas utilizando-se as linhas de excitação no vermelho ($\lambda = 632,8$ nm) e no verde ($\lambda = 514,3$ nm).

A existência de grupos cromóforos nos estados de oxidação, base e sais da polianilina, torna-se os espectros dependentes destes fatores e também da linha de excitação utilizada (efeito ressonante). A linha vermelha (632,8 ou 676,4 nm) intensifica as bandas associadas às porções oxidadas. Através da linha verde (514,3 nm) obtém-se uniformidade na intensidade dos espectros, tanto as formas oxidadas quanto reduzidas.^[105]

O estudo por espectroscopia Raman é muito utilizado na caracterização de polímeros condutores, pois alguns conjuntos de bandas revelam informações de extrema importância sobre o polímero, assim como o estado de oxidação, dopagem, reticulação e conformação da cadeia.^[103,105] Na Figura 46 estão presentes os espectros Raman dos nanocompósitos, na linha de excitação no vermelho, juntamente com o espectro dos NTCs, para efeito de comparação.

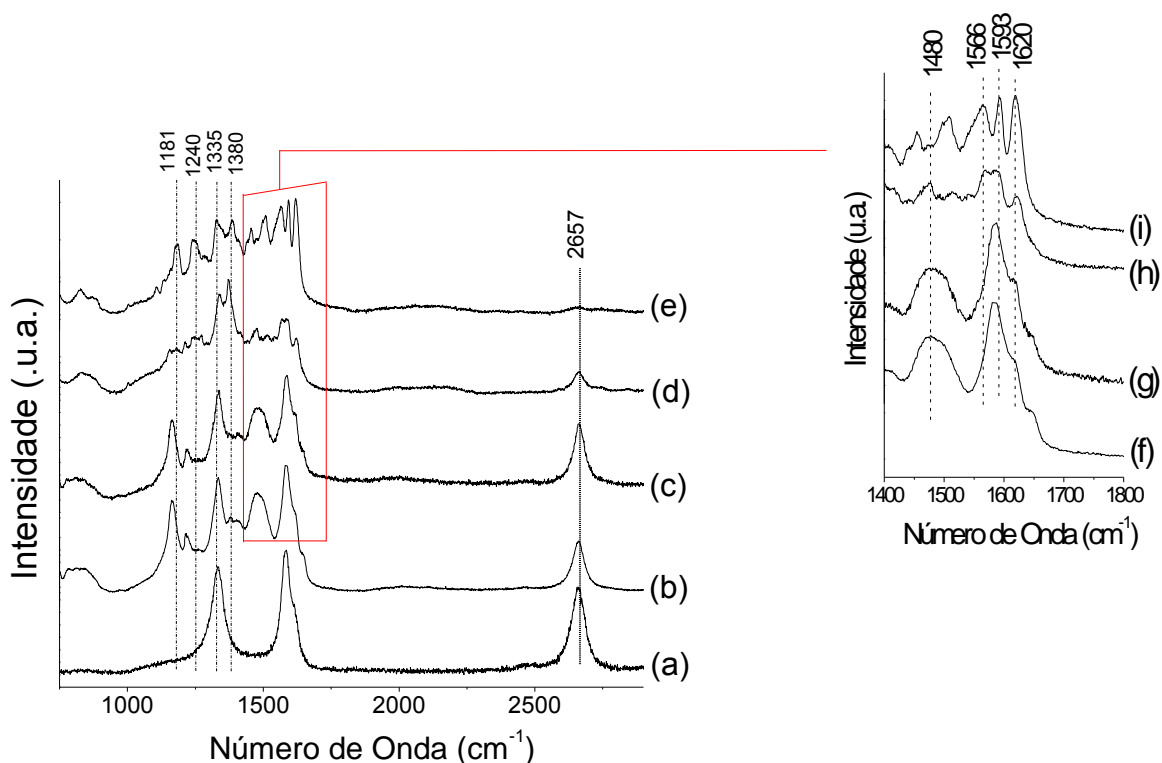


Figura 46: Espectros Raman ($\lambda = 632,8$ nm) dos (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--. Detalhe da região entre 1400-1800 cm^{-1} , (f) An1Ag0,1Ac++, (g) An1Ag0,1Ac+, (h) An1Ag0,1Ac-, (i) An1Ag0,1Ac--.

A análise dos espectros Raman dos nanocompósitos, mostrados na Figura 46 mostra a presença de bandas D, G e G' características dos NTCs juntamente com as bandas características da polianilina na forma sal esmeraldina. Nota-se claramente uma mudança do perfil das bandas nos espectros na região entre $1000-3000\text{ cm}^{-1}$, mudança relacionada com a redução na concentração de ácido no meio reacional. Podemos observar que a relação de intensidades entre as bandas da PANI e a banda G' dos NTCs está aumentando, ou seja, com a diminuição da concentração do HNO_3 presente no meio reacional temos um aumento nas intensidades dos sinais atribuídos à PANI. Este fato pode estar relacionado a dois fatores: i) um aumento na quantidade de PANI nas amostras com a diminuição da concentração do HNO_3 ; ii) uma modificação no tamanho médio das partículas de prata formadas no material, o que pode acarretar em uma intensificação dos sinais devido à ocorrência de efeito SERS, discutido na introdução deste trabalho.

As principais bandas da polianilina na forma sal esmeraldina encontradas nas amostras An1Ag0,1Ac^{++} e An1Ag0,1Ac^{+} , (figura 46) são: $1166, 1220\text{ cm}^{-1}$ correspondentes às deformações $\beta(\text{C-H})$ em anéis quinóides, estiramento $\nu(\text{C-N})$ de anéis quinóides, 1485 e 1620 cm^{-1} , estiramento $\nu(\text{C=N})$ em unidades quinóides e estiramento $\nu(\text{C=C})$ de anéis benzenóides, respectivamente.^[132-137]

Ao olhar com mais atenção nos espectros das amostras An1Ag0,1Ac^{-} e An1Ag0,1Ac^{-} - na Figura 46, é possível verificar que, com a redução na concentração do HNO_3 no meio reacional, tem-se as bandas 1166 e 1220 cm^{-1} sendo deslocadas para 1181 e 1240 cm^{-1} respectivamente. Este deslocamento destas duas bandas é um indicativo de que a PANI formada nestas amostras (com menores concentrações de ácido) é constituída por um número maior de anéis benzenóides em comparação aos quinóides, dessa forma então a PANI nestas amostras é mais polarônica e planar que nas amostras obtidas com maiores concentrações de ácido (An1Ag0,1Ac^{++} e An1Ag0,1Ac^{+}), pois tais bandas (1181 e 1240 cm^{-1}) são características de deformação $\beta(\text{C-H})$ e estiramento $\nu(\text{C-N})$ de unidades benzenóides, respectivamente. Com tais resultados tem-se, portanto um forte indício de que a PANI formada mais lentamente tende a uma maior planaridade.^[136,138-141]

Ainda com relação às amostras com baixa concentração de ácido, a banda 1335 cm^{-1} pode ser atribuída à banda D dos NTC, e pode também ser atribuída às unidades protonadas da PANI, por isso não é possível obter medida de sua intensidade visto que esta é influenciada pela banda D dos NTCs. Entretanto nas duas amostras (An1Ag0,1Ac^{-} e An1Ag0,1Ac^{-}) essa banda apresenta um ombro em 1370 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} , que pode estar relacionado ao estiramento

$\nu(\text{C-N}^+)$ de pôlarons isolados ou a anéis de oxazinas e fenazinas, que indicam reticulação do polímero. Segundo a literatura, as bandas relacionadas à partes reticuladas do polímero na maioria das vezes aparecem juntas e em dois comprimentos de onda diferentes, que são 1385 e 1640 cm^{-1} . Como pode ser visto nos espectros destas duas amostras, as banda em 1640 cm^{-1} não aparece. Logo, através dos dados encontrados na literatura, acredita-se que as bandas centradas em 1380 e 1385 cm^{-1} nas amostras estão relacionadas ao estiramento $\nu(\text{C-N}^+)$, e não as formas reticuladas. As estruturas possíveis para tais reticulações estão mostradas na Figura 47.^[138-141]

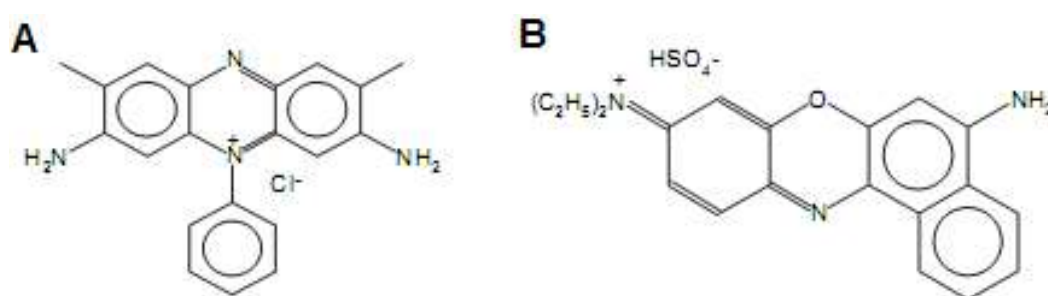


Figura 47: Estruturas de reticulações (a) Safranina O (fenazina em corantes) e (b) Nile Blue (oxazina em corantes).

Pelo detalhe da Figura 46, na região dos espectros entre $1400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, observa-se outras novas modificações que ocorreram devido à alteração na concentração de ácido nítrico no meio. Conforme a concentração de ácido é reduzida, pode-se notar que a banda 1485 cm^{-1} que é relacionado ao estiramento $\nu(\text{C=N})$ de anéis quinóides, começa a reduzir sua intensidade (espectros das amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--), e se deslocar para 1510 cm^{-1} , indicando uma estrutura dopada da PANI, e também uma diminuição dos anéis quinóides com relação aos anéis benzenóides nestas amostras. As bandas 1450 cm^{-1} e 1566 cm^{-1} aparecem principalmente na amostra An1Ag0,1Ac--, e estão relacionadas a vibração (C=N) e ao estiramento (C-C) em anéis quinóides respectivamente, provando que a amostra não é constituída somente por anéis benzenóides, mas que possui em sua estrutura uma tendência a estar mais polarônica e planar.^[139, 142-144]

Um outro indicativo que as amostras com menores concentrações de ácido são compostas por cadeias mais planares (consequentemente constituídas com mais anéis benzenóides) é a banda 1620 cm^{-1} , que nas amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac-- é mais definida. Temos ainda que o aumento da intensidade desta banda com relação a banda 1450

cm^{-1} (An1Ag0,1Ac^- e An1Ag0,1Ac^{--}) indica também uma estrutura mais polarônica da PANI. Todas as bandas relacionadas aos NTCs e a PANI estão apresentadas, com as respectivas atribuições-tentativas, na Tabela 6. Com os resultados obtidos através da espectroscopia Raman na linha vermelha, pode-se afirmar portanto que com a redução na concentração do ácido nítrico nas amostras, a polianilina formada está se tornando mais polarônica com conformação mais planar.

Foram analisados também os espectros Raman na região de baixa frequência ($200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$), na mesma linha de excitação, dessas amostras, uma vez que estes são fortemente sensíveis à variação na estrutura e conformação das cadeias poliméricas da PANI. A Figura 48 apresenta detalhes dos espectros dos nanocompósitos nessa região, onde nota-se mudanças significativas nas amostras com alteração da concentração do ácido nítrico no meio reacional.

Tabela 6: Atribuições-tentativas dos espectros Raman dos nanocompósitos na região $1000\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ na linha de excitação no vermelho ($632,8\text{ nm}$).^[136-144]

Freq. (cm^{-1}) ($\lambda = 632.8\text{ nm}$)	Lit. (cm^{-1}) (632.8 nm)	Atribuições-tentativas
2660	2670	Banda G' dos NTCs
1620	1623	Estiramento C=C em anéis benzenóides
1580-1593	1590	Banda G dos NTCs
1564	1560	Estiramento C-C em anéis quinóides
1480	1485	Estiramento C=N em anéis quinóides
1450	1442-1461	Estiramento C=N em anéis quinóides
1370-1380	1370-1385	Estiramento C-N ⁺ de polarons isolados ou modos de aminas terciárias em porções reticuladas
1335	1333	Banda D dos NTCs
1240	1243	Estiramento C-N em anéis benzenóides
1220	1221	Estiramento C-N em unidades quinóides
1180	1181	Deformação C-H em anéis benzenóides
1166	1166	Deformação C-H em anéis quinóides

As bandas centradas em 420 e 530 cm^{-1} , estão presentes em alta intensidade nos espectros dos nanocompósitos An1Ag0,1Ac^{++} e An1Ag0,1Ac^+ , e estão relacionadas a deformação C-C fora do plano e são dependentes do ângulo de torção C-N-C, sendo muito

sensíveis a mudança conformacional do polímero. Quando compara-se tais espectros com os das amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--, podemos notar que essas duas bandas desaparecem, indicando que o ângulo de torção entre as anilinas diminuiu e/ou não existe mais, reforçando a idéia de maior planaridade. A banda 575 cm^{-1} é relacionada à formação de reticulações na PANI, e aparece em todas as amostras, mas com baixa intensidade nas amostras obtidas com menores concentrações de ácido.^[144-145]

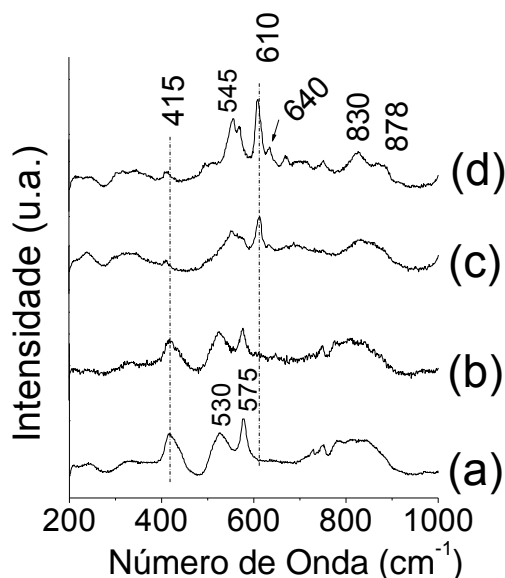


Figura 48: Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência, ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) (a) An1Ag0,1Ac++, (b) An1Ag0,1Ac+, (c) An1Ag0,1Ac-, (d) An1Ag0,1Ac--.

Ainda nos espectros das amostras com baixa concentração de ácido, surge uma banda em 610 cm^{-1} que é atribuída à deformação de anéis benzenóides no plano do anel. A banda em 640 cm^{-1} que também aparece, indica amostras altamente ordenadas. Nestas mesmas amostras, pode-se observar que a banda em aproximadamente 815 cm^{-1} , relacionada à deformação C-H de anéis quinóides fora do plano, está se deslocando para maiores números de onda e se desdobrando em 830 e 878 cm^{-1} , relacionados à deformação de anéis quinóides e benzenóides no plano, respectivamente.^[139, 144-145]

Frente todos esses dados obtidos da espectroscopia Raman na linha de excitação $632,8\text{ nm}$ pode-se afirmar que o polímero formado com concentrações baixas de ácido nítrico possui forma polarônica da polianilina, apresentando o efeito de suprimir bandas relacionadas à forma bipolarônica, isto é, possui cadeias com maior número de anéis benzenóides que quinóides, com conformação mais planar. A Figura 49 esquematiza a diferença entre conformações planares e torcidas.

As bandas relacionadas à PANI na região 200-1000 cm^{-1} , com suas atribuições-tentativas estão apresentadas na Tabela 7.

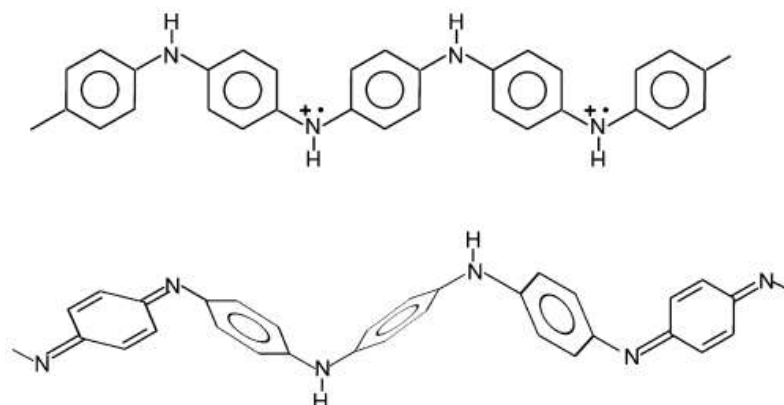


Figura 49: Representação das estruturas de cadeias de polianilina com diferentes ângulos de torção. Cadeias mais planares são representadas na parte superior.^[145]

Tabela 7: Atribuições-tentativas dos espectros Raman dos nanocompósitos na região 200 – 1000 cm^{-1} , na linha de excitação no vermelho (632,8 nm)^[139, 144-145]

Freq. (cm^{-1}) ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$)	Lit. (cm^{-1}) (632.8 nm)	Atribuição
878	878	Deformação do anel benzenóide no plano
830-835	829	Deformação do anel quinóide no plano
815	811	Deformação C-H anel quinóide fora do plano
610	608	Deformação do anel benzenoide no plano do anel
640	640	Deformação do anel benzenóide
575	574	Modos de aminas terciárias em porções reticuladas
530	520	Deformação C-C fora do plano, torção C-N-C
415	414	Deformação C-C fora do plano, torção C-N-C

Como descrito anteriormente estas mesmas amostras foram também caracterizadas na linha de excitação no verde (514,3 nm) e os espectros juntamente com o espectro dos NTCs, para efeito de comparação, estão apresentados na Figura 50.

No espectro dos NTCs estão presentes as bandas D, G e G' centradas em 1354, 1584 e 2707 cm^{-1} respectivamente. Nos espectro das amostras estão presentes juntamente com as bandas dos NTCs as bandas relacionadas a PANI, como esperado, sendo que as principais estão centradas em 1165 e 1220 cm^{-1} que estão relacionadas a $\delta(\text{C-H})$ e $\nu(\text{C-N})$ de anéis

quinóides respectivamente, 1485 cm^{-1} que é relacionado a $\nu(\text{C}=\text{N})$ anéis quinóides e 1620 cm^{-1} relacionado a $\nu(\text{C}-\text{C})$ de anéis benzenóides.

Os espectros no laser verde são bem diferenciados dos apresentados anteriormente, obtidos com o laser vermelho, devido na ausência de ressonância da PANI. Assim, o aparecimento das bandas relacionada ao polímero é dificultado. Nota-se pela Figura 50 que nas amostras An1Ag0,1Ac+, An1Ag0,1Ac++ e An1Ag0,1Ac- as bandas relacionadas a PANI tem suas intensidades fortemente reduzidas, uma vez que agora os NTCs tem efeito de ressonância com o laser verde. Entretanto, na amostra An1Ag0,1Ac-- as bandas relacionadas à PANI são mais definidas e a banda G' dos NTCs reduz sua intensidade com relação as bandas do polímero, indicando ocorrência de efeito SERS nesta amostra e reforçando o que foi observado para os espectros apresentados no laser vermelho ($632,8\text{ nm}$). Com isso, pode-se afirmar que na amostra An1Ag0,1Ac--, as bandas da PANI não estão sendo intensificadas devido à uma maior quantidade de polímero e sim pelo efeito SERS resultante, relacionado com o tamanho ideal das NPs de prata.

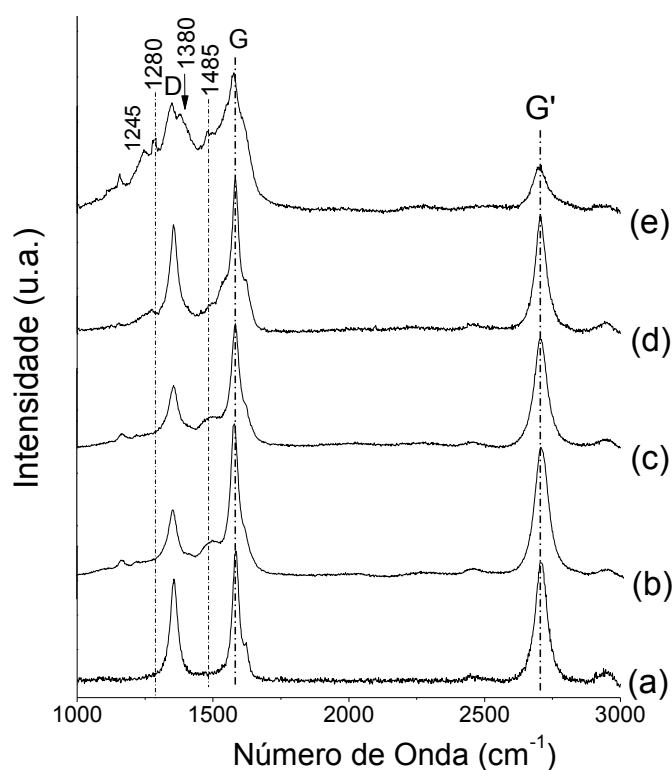


Figura 50: Espectros Raman ($\lambda = 514,3\text{ nm}$) dos (a) NTCs, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--.

Foram novamente analisados os espectros destas mesmas amostras em baixa frequência, e tais espectros estão apresentados na Figura 51.

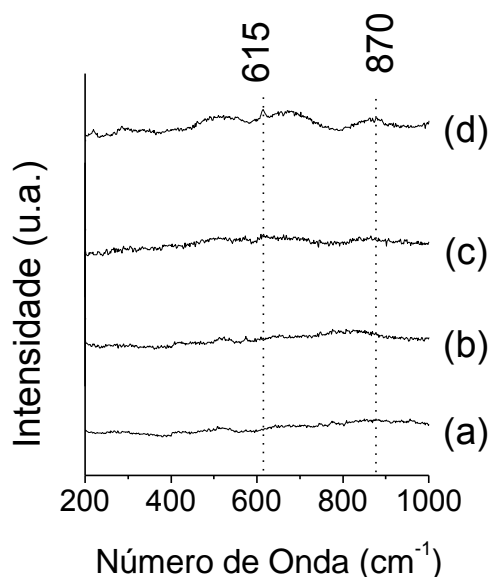


Figura 51: Espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência, na linha de excitação verde (514,3 nm) (a) An1Ag0,1Ac++, (b) An1Ag0,1Ac+, (c) An1Ag0,1Ac-, (d) An1Ag0,1Ac--.

Pela Figura 51 observa-se novamente que, devido ao fato da polianilina não sofrer ressonância com o laser verde, as bandas em baixa frequência nas amostras An1Ag0,1Ac++, An1Ag0,1Ac+ e An1Ag0,1Ac- não aparecem. Entretanto na amostra An1Ag0,1Ac-- surgem duas bandas, uma centrada em 610 cm^{-1} e outra em 870 cm^{-1} , que estão relacionadas a deformação de anéis benzenóides no plano do anel. Com isso observa-se também que com as medidas no laser verde, que a PANI está mais planar na amostra obtida com menores concentrações de ácido.

Sendo assim, nota-se que os espectros das duas linhas de excitação concordam entre si, indicando que com a redução de ácido no meio reacional, a PANI está se tornando mais planar, e ainda que na amostra An1Ag0,1Ac-- a PANI está sofrendo efeito SERS devido a presença das NPs de prata em faixa de tamanho ideal.

Uma técnica muito utilizada na detecção das diferentes formas da PANI é a espectroscopia de absorção na região do visível, (espectroscopia UV-Vis). A forma sal esmeraldina, por exemplo, apresenta uma banda em aproximadamente 800 nm que é atribuída à transição entre o topo da banda de valência e a banda polarônica (transições π – pôlaron), já a base esmeraldina apresenta uma banda em aproximadamente em 600 nm que é atribuída a transição de elétrons de anéis quinóides para benzenóides, sendo portanto, espectros bem

distintos. A tentativa de obtenção de espectros UV-Vis para as amostras, tanto em modos de absorbância quando em refletância não resultou em sucesso em função da coloração muito escura das amostras (massa grande de NTCs), não sendo possível portanto, a observação das bandas relacionadas à polianilina.^[146-147]

Com o auxílio da técnica de análise termogravimétrica pode-se quantificar os constituintes de cada uma das amostras produzidas com a modificação na concentração do ácido nítrico no meio reacional. As análises foram feitas em ar sintético com uma velocidade de 10°C/min, e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 52.

A curva TGA dos NTCs puros, discutidos anteriormente, está presente na Figura 52 (a), e as dos nanocompósitos nas curvas (b), (c), (d), (e).

A curva TGA da amostra An1Ag0,1Ac++ possui perda de massa inicial de aproximadamente 5,80% no intervalo de 90°C – 210°C, e pode estar relacionada à perda de água, ácido nítrico e oligômeros presentes no nanocompósito, que não foram devidamente retirados durante o processo de lavagem. Já na curva TGA da amostra An1Ag0,1Ac+ tem-se pequena perda de massa de aproximadamente 2,27% nas temperaturas entre 100°C-130°C que está relacionada com a perda do ácido nítrico, uma vez que seu ponto de ebulição fica em aproximadamente 120,5°C. A amostra An1Ag0,1Ac- e a amostra An1Ag0,1Ac-- apresentam perda de massa de 7% e 6% respectivamente entre 40°C – 150°C que também podem estar relacionadas a oligômeros, ácido e a água presentes nas amostras. A Tabela 8 mostra os resultados detalhados da análise termogravimétrica desses nanocompósitos, com as respectivas perdas de massa que ocorreram no intervalo de temperatura que pode ser relacionado com a decomposição do polímero em cada amostra.

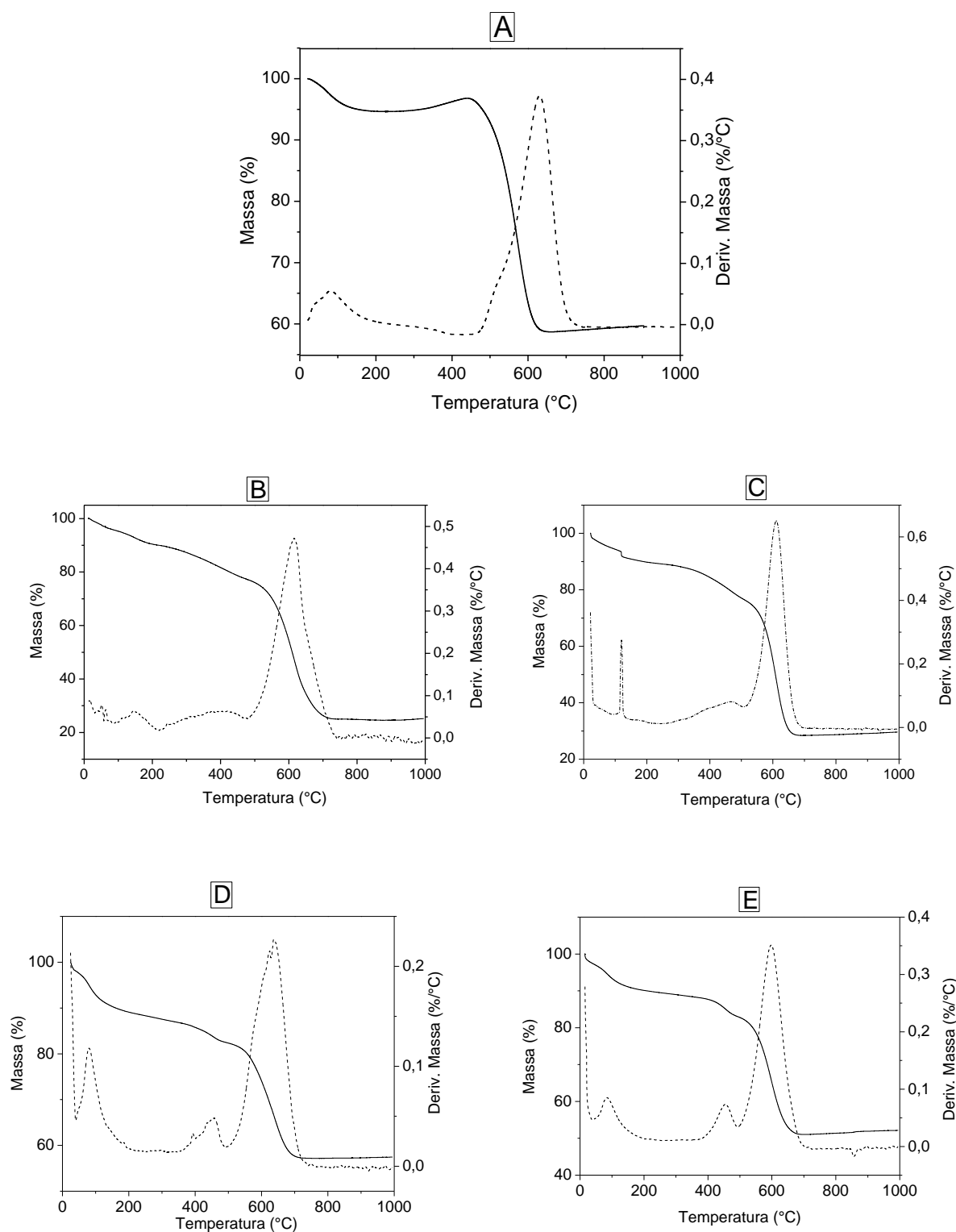


Figura 52: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac^{++} , (c) An1Ag0,1Ac^{+} , (d) An1Ag0,1Ac^{-} , (e) An1Ag0,1Ac^{--} , com 24h de reação.

Tabela 8: Dados das curvas termogravimétrica dos NTCs e dos nanocompósitos.

Amostra	Intervalo de perda de massa da Pani (°C)	Massa Pani (%)	Temp. Oxidação NTCs (°C)	Resíduo (%)
NTCs	-	-	630	58,7
An1Ag0,1Ac++	300-500	11	615	25
An1Ag0,1Ac+	300-500	11,5	610	28,4
An1Ag0,1Ac-	350-500	4,6	620	58,2
An1Ag0,1Ac--	400-500	4,2	600	52

Com os dados apresentados na Tabela 8 percebe-se que a massa de polianilina formada é reduzida com a diminuição na concentração do ácido nítrico no meio. Observa-se também que a polianilina formada nas amostras An1Ag0,1Ac+ e An1Ag0,1Ac++ degrada em um intervalo de temperatura maior que nas amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--. Essa diferença pode estar relacionada com a morfologia do material formado em cada condição de síntese. O intervalo de perda de massa da Pani foi obtido através da curva DTG.

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica poderosa na caracterização de polímeros, e foi utilizada na tentativa de elucidação das características de cada amostra. Os espectros foram feitos no modo transmissão.

Na Figura 53 (a) estão presentes os espectros de infravermelho dos nanocompósitos, juntamente com o do NTCs, na região de 4000-400 cm^{-1} .

Os espectros dos NTCs sem tratamento prévio (não mostrados) apresentam uma banda em 1590 cm^{-1} , em baixa intensidade, correspondente a vibração C=C de carbono com hibridização sp^2 . Já para os NTCs tratados com peróxido de hidrogênio que foram utilizados para a produção dos nanocompósitos, tem-se uma banda de alta intensidade em aproximadamente 1050 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-O simétrico dos grupamentos COOH e COH produzidos por tal tratamento.^[148]

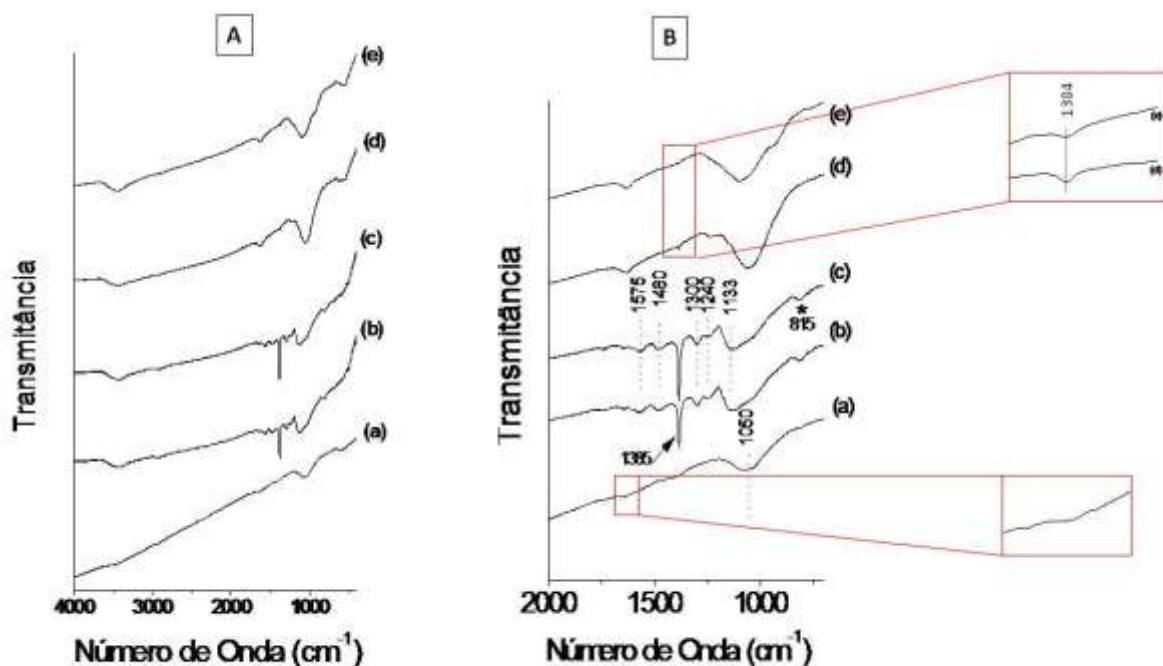


Figura 53: Espectros na região do infravermelho (A) entre 4000-400 cm^{-1} e (B) entre 2000-700 cm^{-1} , dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--, com 24h de reação.

Na Figura 53(b) é apresentado um detalhe dos espectros dos nanocompósitos, na região entre 2000-700 cm^{-1} , onde observa-se as bandas características da forma sal esmeraldina da PANI. As bandas centradas em 1575 e 1480 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento ν (C=C) de anéis quinóides e benzenóides, respectivamente.^[149-153] A banda intensa e fina centrada em 1385 cm^{-1} é atribuída à vibração N-O do ânion NO_3^- , indicando sua presença como contra íon na polianilina.^[154]

A banda 1300 cm^{-1} é relacionada com o estiramento $\nu(\text{C-N})$ em pôlarons e a banda localizada em 1240 cm^{-1} , ao estiramento do cátion radical $\nu(\text{C-N}^{+\bullet})$. As bandas em 1133 e 815 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento $-\text{N-H}^+=$ (indicando cargas positivas na cadeia) e deformação C-H fora do plano, respectivamente.^[144-148]

Na Figura 53 (b) observa-se que os sinais relacionados à PANI têm suas intensidades extremamente reduzidas nas amostras produzidas com uma menor concentração de ácido no meio reacional. Este fato pode estar relacionado com a baixíssima massa de polímero formado nestes casos (4,6 e 4,2% em massa), entretanto observa-se com uma análise mais cuidadosa, que a banda relacionada ao estiramento N-O do grupo nitrato está presente nos espectros das

amostras An1Ag0,1Ac- e An1Ag0,1Ac--, sendo um indício da presença do polímero também nestes casos. As atribuições tentativas de cada banda estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9: Atribuições tentativas das bandas dos espectros na região do infravermelho. ^[148-154]

Frequência (cm ⁻¹)	Lit. (cm ⁻¹)	Atribuições – tentativas
1575	1571	Estiramento C=C de anéis quinoides
1480	1482	Estiramento C=C de anéis benzoides
1385	1386	Estiramento N-O de nitrato
1300-1297	1304	Estiramento da banda C-N
1240	1232	Estiramento C-N ⁺
1133-1116	1137	Estiramento -NH ⁺ = (cargas positivas na cadeia)
1050	1100	Estiramento C-O simétrico

Frente aos dados apresentados até o momento, foram feitas imagens de MET das amostras para a verificação da morfologia em cada caso, e os resultados parciais obtidos estão presentes nas Figuras 54 e 55.

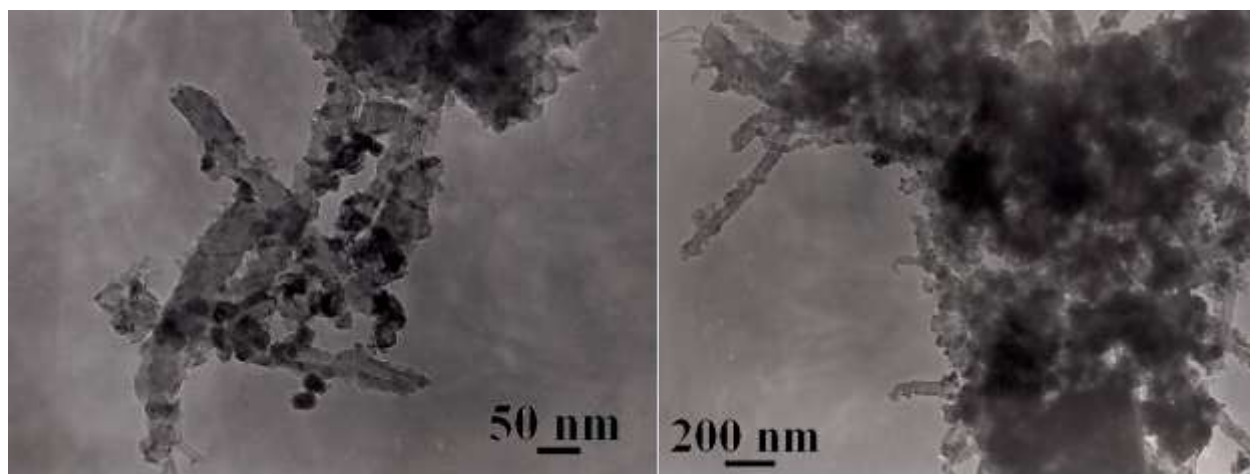


Figura 54: Imagens de MET da amostra An1Ag0,1Ac++

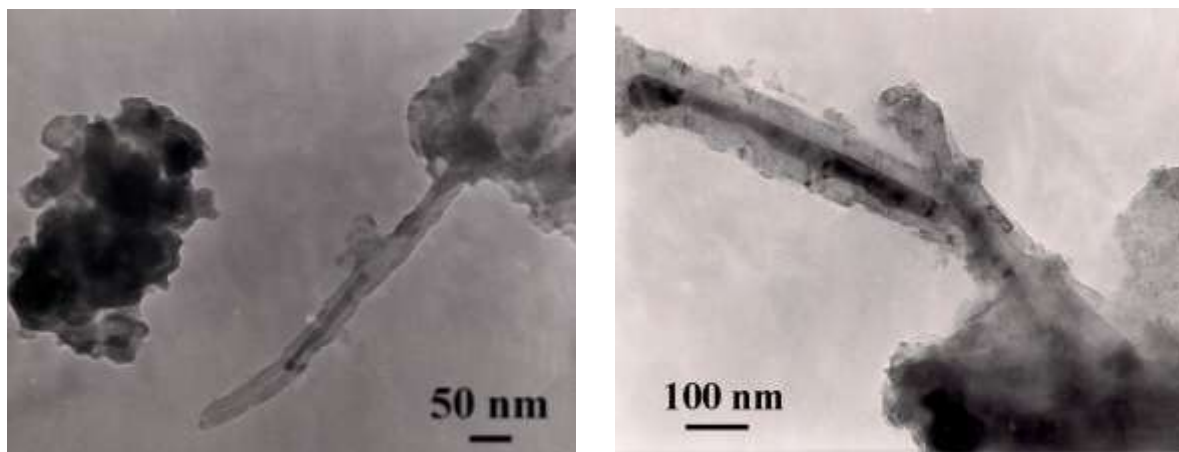


Figura 55: Imagens de MET da amostra An1Ag0,1Ac--

Através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foi observado a presença dos três componentes, NTCs, NPs de prata e polianilina em todas as amostras. As regiões com maiores contrastes são relacionadas com NPs de prata, de menor contrastes aos NTCs e ao polímero.

Com a observação cuidadosa de cada uma das imagens, foi notado a presença de NTCs, NPs de prata com diferentes diâmetros e formatos, e ainda PANI formados em contato. Nota-se ainda uma tendência no aumento do tamanho médio das partículas com o aumento na concentração de ácido no meio reacional, comprovando os resultados de difração de raios X apresentados anteriormente.

Em função do número reduzido de imagens de cada amostra, não foi possível estimar o tamanho médio das partículas em cada caso.

Uma técnica fundamental no estudo de materiais que contém polímeros condutores é a voltametria cíclica, e para a realização destas medidas, os nanocompósitos foram depositados por “casting” (em dispersão em etanol) sobre eletrodo de FTO. As medidas foram realizadas utilizando-se como eletrólito uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ em uma velocidade de varredura de 10 mV/s . Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 56.

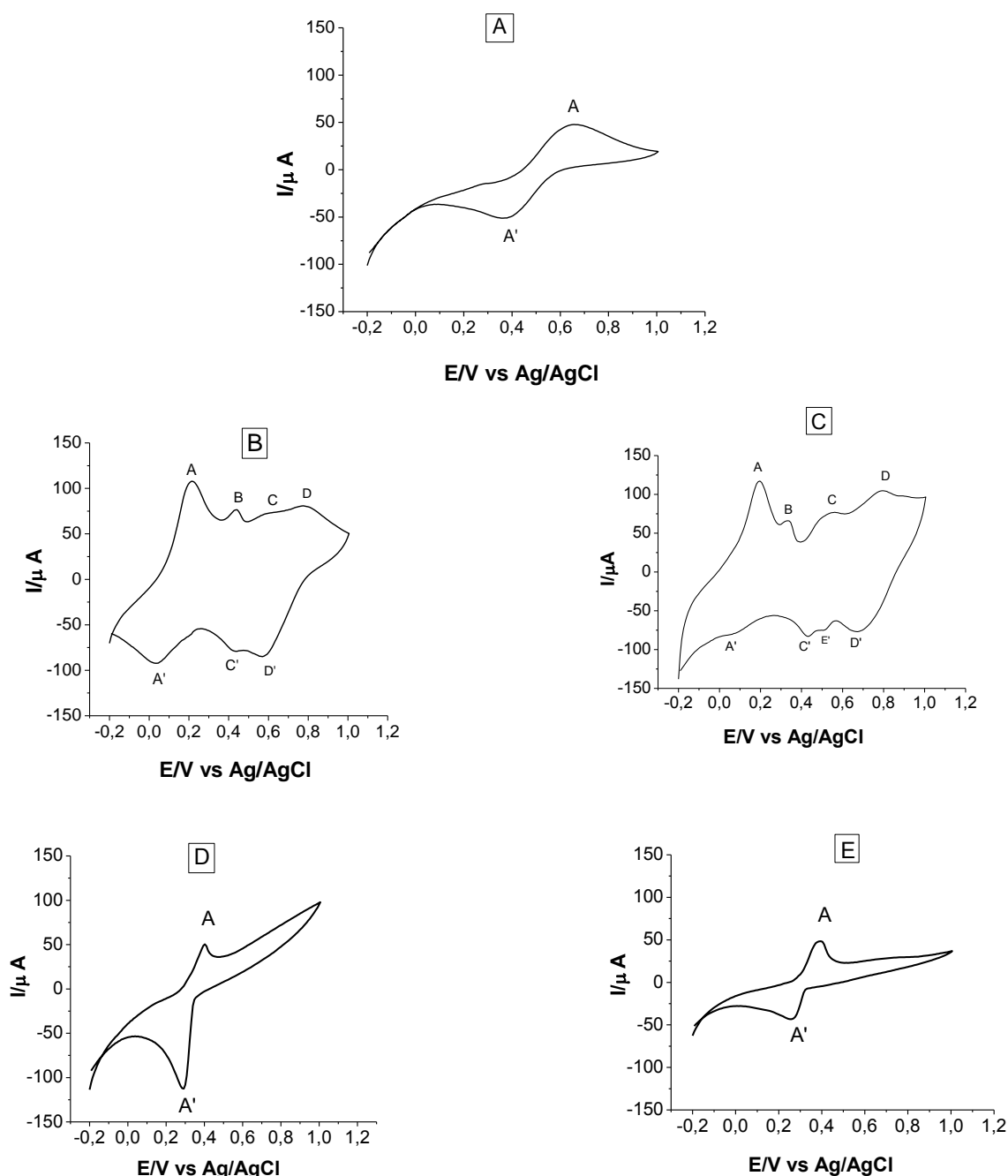


Figura 56: Voltamogramas cíclicos do NTCs *tratado* (a) e nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++, (c) An1Ag0,1Ac+, (d) An1Ag0,1Ac-, (e) An1Ag0,1Ac--, coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV.⁻¹.

O voltamograma dos NTCs *tratados* (Figura 56(a)) apresenta um par redox (pico A/A') em aproximadamente 0,65V (corrente anódica), e em aproximadamente 0,38V (corrente catódica), que é atribuído ao processo redox Fe(III)/Fe(II), presentes na cavidade interna dos NTCs.^[155-156]

Com relação aos voltamogramas dos nanocompósitos, observa-se perfis diferentes entre si. No voltamograma da Figura 56(b), relacionado à amostra An1Ag0,1Ac⁺⁺, tem-se os pares redox característicos da Polianilina A/A' e D/D', o primeiro par redox com picos em $E_{pa}= 0,22V$ e $E_{pc}= 0,035V$ e o segundo par redox em $E_{pa}= 0,80V$ e $E_{pc}=0,58V$. Estes sinais estão relacionados à oxidação dos estados leucoesmeraldina/esmeraldina e esmeraldina/vernigranilina respectivamente. Na Figura 57 está o voltamograma típico da polianilina pura, comprovando que nesses nanocompósitos os pares redox são relacionados com a PANI. Ainda com relação à mesma amostra, há um pico anódico B em aproximadamente 0,43 V que pode estar relacionado à oxidação da prata metálica. O outro par redox C/C' ($E_{pa}= 0,58V$ e $E_{pc}= 0,43V$) pode estar relacionado à oxidação e redução de produtos de degradação e processos devido à presença de polímero reticulado, ou também ao ferro presente na cavidade dos NTCs. [105, 157-158]

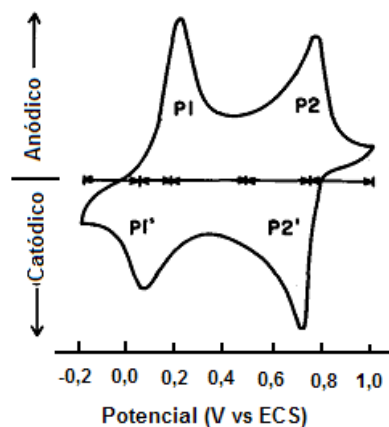


Figura 57: Voltamograma cíclico típico de polianilina (sal esmeraldina) com velocidade de varredura 50mV/s. [158]

No voltamograma referente ao nanocompósito An1Ag0,1Ac⁺ (figura 56 (c)) nota-se também a presença dos pares redox relacionados ao polímero, A/A' ($E_{pa}= 0,20V$ e $E_{pc}= 0,050V$) e D/D' ($E_{pa}= 0,80V$ e $E_{pc}= 0,68V$) que estão relacionados a oxidação e redução da polianilina. O pico anódico B em aproximadamente 0,33V pode estar relacionado à oxidação da prata metálica. O pico anódico C (0,54V) pode ser relacionado à oxidação dos produtos de degradação, ou ao ferro metálico, e os picos catódicos C' e E' (0,43V e 0,51V) podem ser referentes ao processo de redução dos produtos de degradação. [157-160]

Segundo Wag e cols, [156] em seu trabalho sobre modificação de eletrodo com nanopartículas de prata, o potencial de oxidação da Prata em tamanho bulk ($E_{pa}= 0,80V$ e $E_{pc}=$

0,70V) foi modificado para $E_{pa}= 0,63V$ e $E_{pc}= 0,35V$, com o uso de NPs de prata com diâmetro de 22 nm, mostrando assim que estas NPs têm seus potenciais de oxidação e redução reduzidos. Com esse e outros dados da literatura, pode-se sugerir dados encontrados nas amostras produzidas com menores concentrações de ácido, descritos a seguir.

Na amostra An1Ag0,1Ac-, o voltamograma (Figura 56(d)) apresenta somente um par redox A/A' ($E_{pa}= 0,40V$ e $E_{pc}= 0,30V$), característico de NPs de prata metálica, apresentando uma média de tamanho, maior que as outras duas amostras produzidas com maior concentração de ácido. Como esta amostra possui uma baixa porcentagem de polianilina, como visto por TGA, o seu voltamograma apresenta picos característicos somente de NPs de Prata.^[161-162]

Já na Figura 56(e) está o voltamograma da amostra An1Ag0,1Ac-- que também apresenta somente um par redox ($E_{pa}= 0,40V$ e $E_{pc}= 0,27V$) atribuído à oxidação/redução das NPs de prata. Assim nota-se, novamente pela pequena quantidade de PANI, os sinais relacionados com as NPs presentes na amostra.^[160-161]

Através da voltametria cíclica foi possível confirmar dados obtidos com auxílio das outras técnicas de caracterização (DRX, Raman, TGA, MET), ou seja, com a redução da concentração de ácido nas amostras, o tamanho das NPs está aumentando e ainda que a porcentagem de polímero formado está diminuindo.

4.3.1. Obtenção dos Nanocompósitos – Variação na concentração de HNO_3 com 120h de reação

Foram produzidas amostras nas mesmas condições das anteriores, com variação na concentração de HNO_3 no meio reacional, porém com um aumento no tempo de reação de 24h para 120h, para verificar se esta é uma variável importante na obtenção dos nanocompósitos. Os resultados para a caracterização destas novas amostras obtidas com tempo de 120h serão apresentados a seguir.

Na Figura 58 estão presentes os difratogramas de raios X dos NTCs e dos nanocompósitos com a variação na concentração de ácido nítrico no meio, obtidos com 120h de reação. Pode-se observar claramente a presença dos picos de reflexão relacionados à prata metálica (cfc) juntamente com picos de espécies de ferro presentes na cavidade interior dos NTCs.^[117] Tal qual as amostras obtidas com 24h de tempo de reação, com a diminuição da concentração do ácido no meio reacional ocorre uma intensificação dos sinais da prata

metálica e uma diminuição da sua largura à meia altura, indicando um crescimento das NPs. A Tabela 10 mostra os diâmetros médios das NPs de prata em cada uma das amostras, obtidos com auxílio da lei de Scherrer.

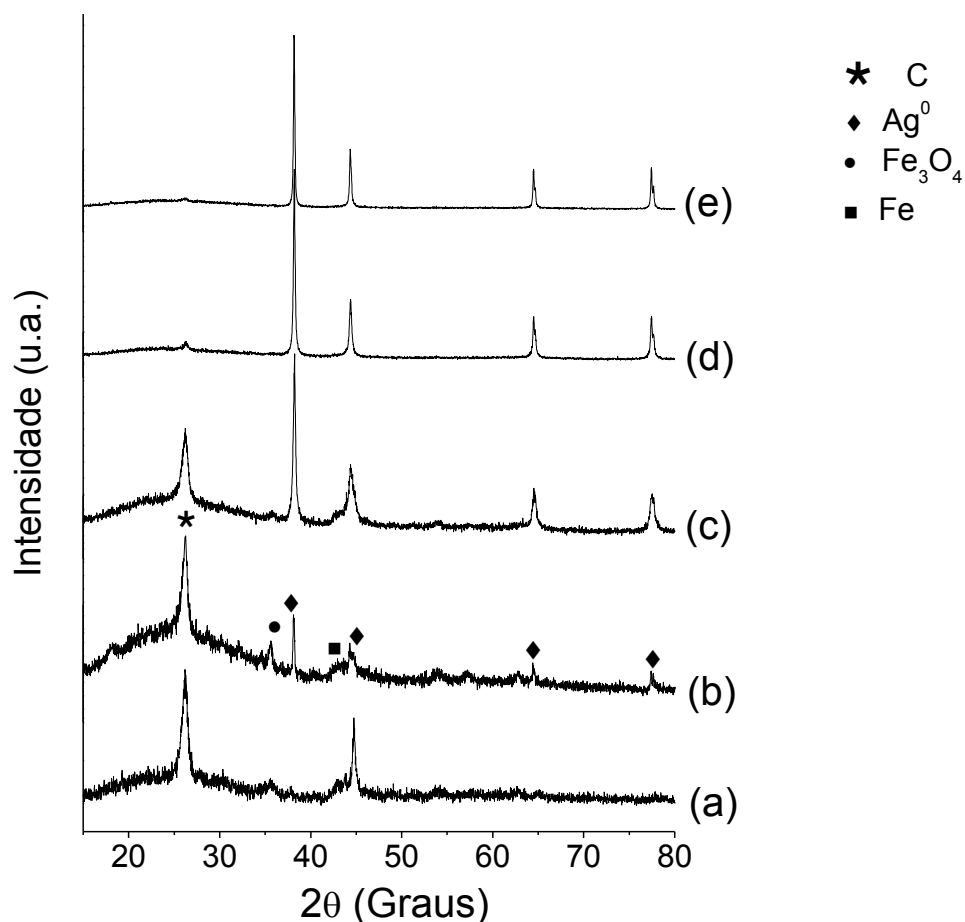


Figura 58: Difratogramas de raios X (a) NTCs, e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120.

Tabela 10: Largura à meia altura dos picos e tamanho médio das nanopartículas, dos nanocompósitos obtidos com tempo de reação de 120h.

Amostra	Largura $\frac{1}{2}$ Altura (graus)	Tamanho médio (nm) Scherrer
An1Ag0,1Ac++120	0,27	60,0
An1Ag0,1Ac+120	0,26	62,4
An1Ag0,1Ac-120	0,23	70,5
An1Ag0,1Ac--120	0,21	77,2

Fazendo uma comparação entre as amostras de 24h e 120h, foi observado que o tamanho médio das NPs nas amostras An1Ag0,1Ac++120 e An1Ag0,1Ac+120 não teve modificação significativa, já nas amostras An1Ag0,1Ac-120 e An1Ag0,1Ac--120 pode-se observar uma diferença em torno de 10 nm, uma vez que as amostras com tempo de 24h exibiram tamanho médio calculado de 81,1 e 85,4 nm respectivamente e as com tempo de 120h, 70,5 e 77,2 nm respectivamente, podendo ser um indício de que nas reações com menores concentrações de ácido o tempo de reação pode influenciar o tamanho das NPs.

O estudo das amostras com 120h de reação através da espectroscopia Raman, pode revelar se as características estruturais do polímero são modificadas quando comparadas com as amostras com 24h de reação. Na Figura 59 estão presentes os espectros dos nanocompósitos submetidos a 120h de reação juntamente com o espectro Raman dos NTCs, apenas na linha de excitação no vermelho (632,8 nm). Pode-se observar que conforme o ácido nítrico tem sua concentração reduzida no meio, ocorre uma mudança significativa nos espectros na região entre 1000-300 cm^{-1} . Os espectros das amostras An1Ag0,1Ac++120 e An1Ag0,1Ac+120 apresentam bandas características dos NTCs juntamente com as bandas características da PANI, já para as amostras An1Ag0,1Ac-120 e An1Ag0,1Ac--120 a banda G' relacionada aos NTCs tem sua intensidade reduzida quando comparada com as bandas relacionadas a PANI, como foi visto também para as amostras com 24h. Como descrito anteriormente, esse efeito pode estar relacionado ao efeito SERS, devido à presença das NPs de prata, e pode não estar diretamente relacionado com a quantidade de polímero formado, pois como visto anteriormente com a redução da concentração de ácido, a massa de polímero formada é menor.

Nas amostras obtidas com maiores concentrações de ácido, An1Ag0,1Ac++120 e An1Ag0,1Ac+120, observa-se as bandas centradas em 1162, 1480 e 1220 cm^{-1} relacionadas à deformação C-H de anéis quinóides, estiramento C=N em anéis quinóides e estiramento C-N em unidades quinóides, respectivamente. Já para as amostras An1Ag0,1Ac-120 e An1Ag0,1Ac--120, as bandas centradas em 1162 cm^{-1} e 1480 cm^{-1} têm suas intensidades reduzidas, indicando a redução de anéis quinóides em tais casos. A banda 1220 cm^{-1} é deslocada para 1240 cm^{-1} , assim como nas amostras de 24h, mais um indício da formação de anéis benzenóides e redução de anéis quinóides nestas amostras. Nestas duas amostras nota-se também uma intensificação da banda 1335 cm^{-1} relacionada a C-N⁺ de cargas polarônicas, com relação à banda 1585 cm^{-1} relacionada ao estiramento C=C de anéis quinóides, indicando

um somatório deste sinal que pode ser relacionado tanto aos NTCs quanto à PANI.^[6, 114, 133-141]

Observando com mais atenção, pode-se ver o surgimento de um ombro em 1370 cm^{-1} na amostra An1Ag0,1Ac-120 e em 1380 cm^{-1} na amostra An1Ag0,1Ac--120, fato relacionado com a existência de pôlarons isolados (C-N^{*+}).^[114,141]

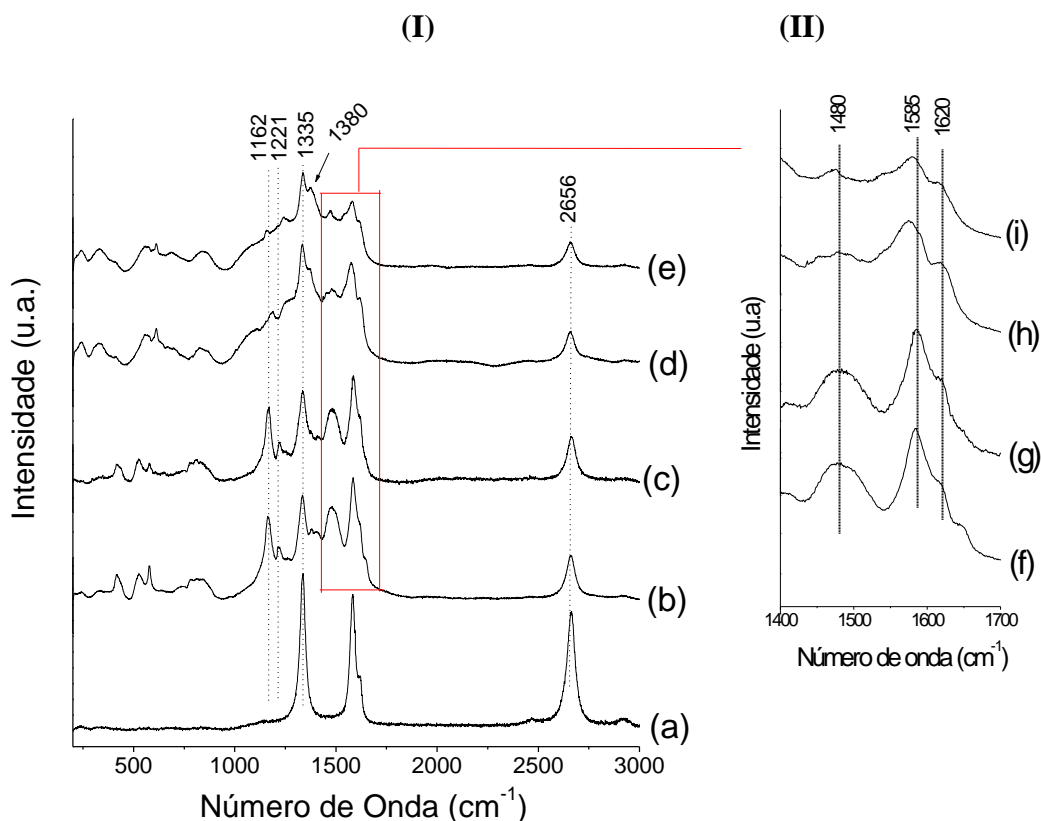


Figura 59: (I) Espectros Raman dos NTCs (a) e dos nanocompósitos obtidos com 120h de reação, (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120 e (II) detalhe região ampliada entre 1400-1700.

No detalhe da Figura 59 estão apresentados os espectros dos mesmos nanocompósitos, porém na região entre $1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, e através dessa figura podemos observar claramente a redução de intensidade da banda 1480 cm^{-1} relacionada a estiramento $\text{C}=\text{N}$ de anéis quinóides, nas amostras An1Ag0,1Ac-120 e An1Ag0,1Ac--120, como discutido anteriormente. Nessas duas amostras a banda 1620 cm^{-1} relacionada ao estiramento C-C de anéis benzenóides, tem sua intensidade aumentada, indicando uma PANI com mais anéis benzenóides que quinóides na sua estrutura, isto é, PANI mais polarônica.^[163]

A Figura 60 apresenta os espectros dos nanocompósitos na região de baixa frequência, onde tem-se que as bandas 420 e 530 cm^{-1} , relacionadas à deformação C-C fora do plano e dependentes do ângulo de torção C-N-C, estão presentes nas amostras com concentrações altas de ácido. Essas duas bandas nas amostras An1Ag0,1Ac--120 e An1Ag0,1Ac-120 desaparecem, indicando que os ângulos de torção entre as anilinas diminuem e/ou não existem nestas amostras, assim como visto para as amostras obtidas com 24h de reação. A banda em 575 cm^{-1} é atribuída à formação de reticulações na PANI, e aparece somente nas amostras obtidas com maior concentração de ácido.^[114,163]

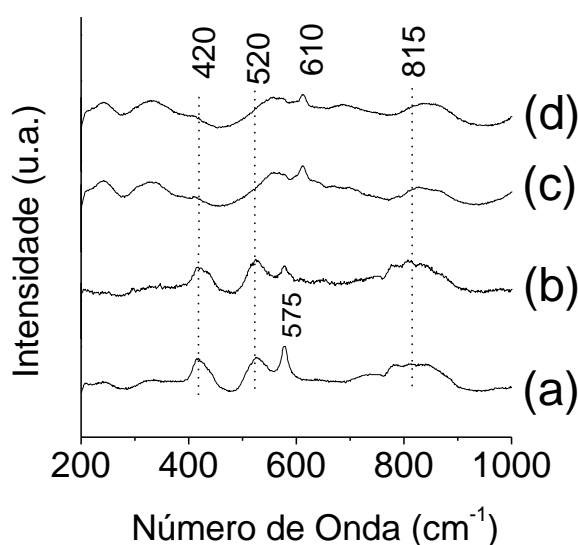


Figura 60: Espectros Raman dos nanocompósitos (a) An1Ag0,1Ac++120, (b) An1Ag0,1Ac+120, (c) An1Ag0,1Ac-120, (d) An1Ag0,1Ac--120, na região de baixa frequência.

Nas amostras An1Ag0,1Ac--120 e An1Ag0,1Ac-120, nota-se o surgimento de uma banda em 610 cm^{-1} que é atribuída à deformação de anéis benzenóides no plano do anel. Nestas mesmas amostras observa-se também o deslocamento da banda centrada em 815 cm^{-1} , relacionada à deformação C-H de anéis quinóides fora do plano, para 835 cm^{-1} relacionados à deformação de anéis quinóides no plano do anel, confirmando a maior planaridade nestes casos.^[145] Assim, com as informações retiradas dos espectros Raman destas amostras de 120h, pode-se afirmar que a polianilina está se tornando mais planar e polarônica, constituída então com maior número de anéis benzenóides, com a redução na concentração de ácido no meio reacional, tal qual para as amostras de 24h, com isso foi notado que o aumento no tempo de reação não modificou tal característica e resultando em uma estrutura mais polarônica.

Com o auxílio das curvas TG das amostras obtidas com o tempo de 120h, presentes na figura 61 observa-se que o comportamento quantitativo das amostras não muda quando comparado com os nanocompósitos obtidos com tempo de 24h, ou seja, com a diminuição da concentração de ácido no meio reacional temos uma diminuição na quantidade de polímero formado.

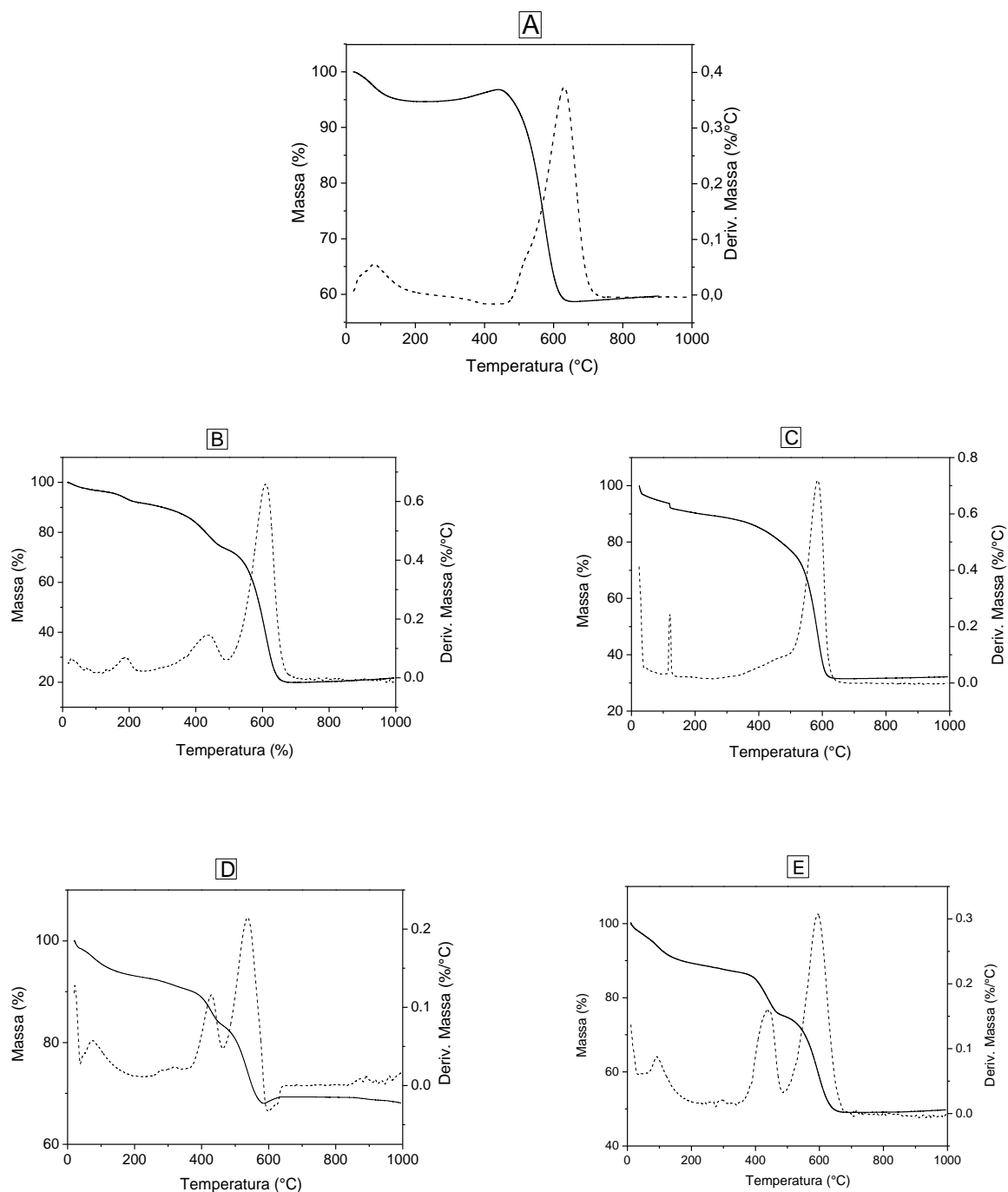


Figura 61: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac++120 , (c) An1Ag0,1Ac+120 , (d) An1Ag0,1Ac-120 , (e) An1Ag0,1Ac--120 .

A amostra An1Ag0,1Ac++120 apresenta uma porcentagem de perda de massa de 4,4% no intervalo entre 115°C e 220°C, que pode estar relacionada com a presença de oligômeros, água e ácido nítrico. Na amostra An1Ag0,1Ac+120 observa-se uma perda de massa de 2% entre 110°C-130°C que pode ser relacionado ao HNO₃, como descrito anteriormente.^[114, 164]

Nas amostras An1Ag0,1Ac-120 e An1Ag0,1Ac--120 observa-se perda de massa de 4% no intervalo entre 75°C-200°C, e 5,7% entre 67°C-160°C respectivamente, que também pode estar relacionado com a presença de oligômeros e a água nas amostras. Na curva TGA da amostra An1Ag0,1Ac-120 tem-se ainda dois eventos de perda de massa, um no intervalo entre 250°C-350°C e outro entre 360°- 465°C que podem estar relacionados com a pirólise da polianilina.^[114, 165-167] A Tabela 11 apresenta os dados de termogravimetria dos nanocompósitos.

Tabela 11: Dados das curvas termogravimétrica dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com 120h de reação.

Amostra	Intervalo da perda de massa da Pani (°C)	Massa Pani (%)	Temp. Oxidação dos NTC (°C)	Resíduo (%)
NTC	-	-	630	58,7
An1Ag0,1Ac++120	300-500	17,2	610	20
An1Ag0,1Ac+120	300-500	12,1	585	31,5
An1Ag0,1Ac-120	250-350	2	550	65
	360-465	7		
An1Ag0,1Ac--120	350-480	8	590	51

Com os dados da Tabela 11 foi notado que a tendência no comportamento das amostras obtidas com 120h de reação é a mesma quando comparada com as amostras de 24h, ou seja, com a diminuição da concentração do HNO₃ no meio reacional tem-se diminuição na quantidade de polímero, entretanto nas novas amostras observa-se um aumento na quantidade de PANI, evidenciando que com o controle do tempo de reação conseguimos controlar a quantidade de polímero formado em cada amostra.

Com relação aos espectros de infravermelho das amostras obtidas com tempo de 120h, que estão apresentados na Figura 62, foi visto que os novos nanocompósitos novamente apresentam o mesmo comportamento quando comparados com as amostras de 24h: amostras obtidas com as concentrações mais altas de HNO₃ tem o perfil característico de PANI,^[168] já

as amostras obtidas com baixas concentrações de HNO_3 mostram apenas sinais de estiramento N-O do grupo nitrato que pode atuar como contra-íon na PANI e ao estiramento C-O dos grupamentos presentes nas paredes dos NTCs, fato relacionado com as quantidades de polímero resultante em cada caso. As atribuições-tentativas de cada uma das bandas presentes nos espectros IV estão presentes na Tabela 12.

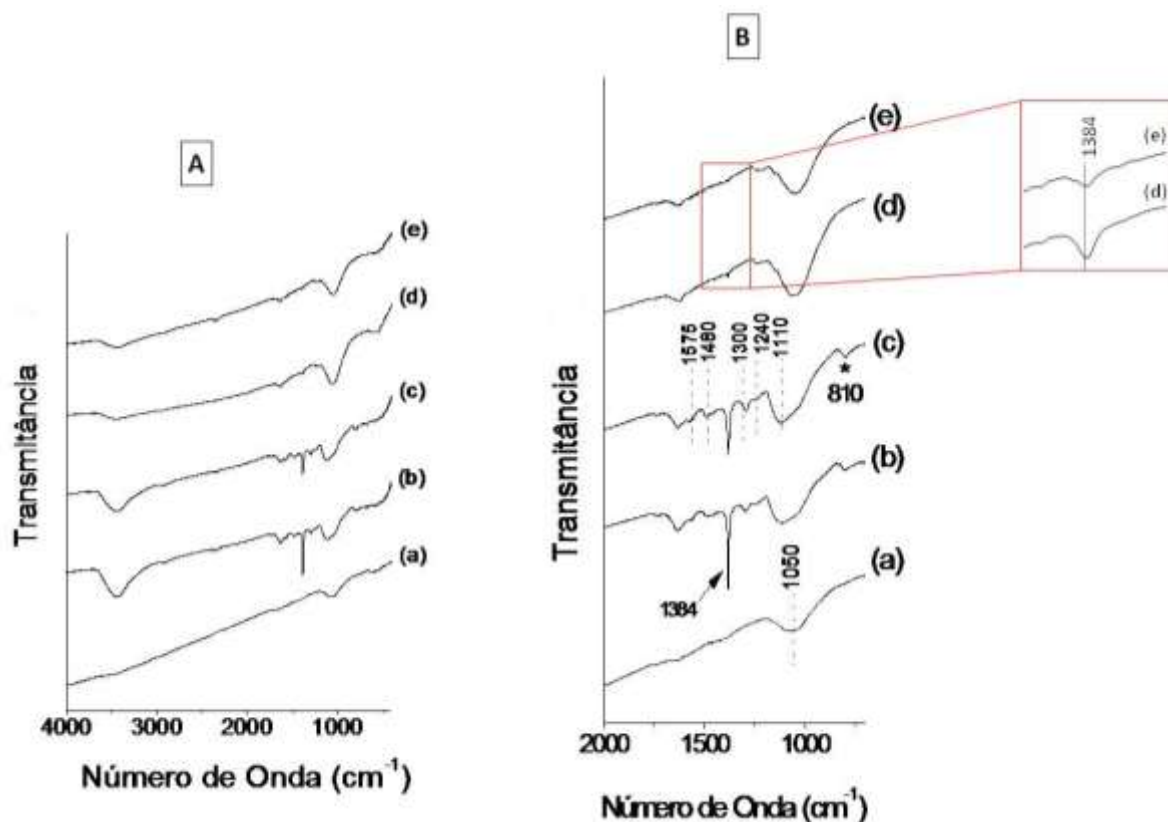


Figura 62: Espectros na região do infravermelho (A) entre 4000-4000 cm^{-1} e (B) entre 2000-700 cm^{-1} , dos NTCs (a) e dos nanocompósitos, (b) $\text{An1Ag0,1Ac}^{++120}$, (c) An1Ag0,1Ac^{+120} , (d) An1Ag0,1Ac^{-120} , (e) $\text{An1Ag0,1Ac}^{--120}$.

Tabela 12: Atribuições-tentativas das bandas dos espectros na região do infravermelho.^[149-153, 168]

Frequência (cm^{-1})	Lit. (cm^{-1})	Atribuições – tentativas
1575	1571	Estiramento C=C de anéis quinoides
1480	1482	Estiramento C=C de anéis benzoides
1385	1386	Estiramento N-O de nitrato
1300	1304	Estiramento da banda C-N
1240	1232	Estiramento C-N ⁺
1133-1116	1137	Deformação -NH= (cargas positivas na cadeia)
1050	1100	Estiramento C-O simétrico

Na Figura 63 temos os voltamogramas das amostras obtidas com tempo de 120h de reação, juntamente com o dos NTCs previamente tratados.

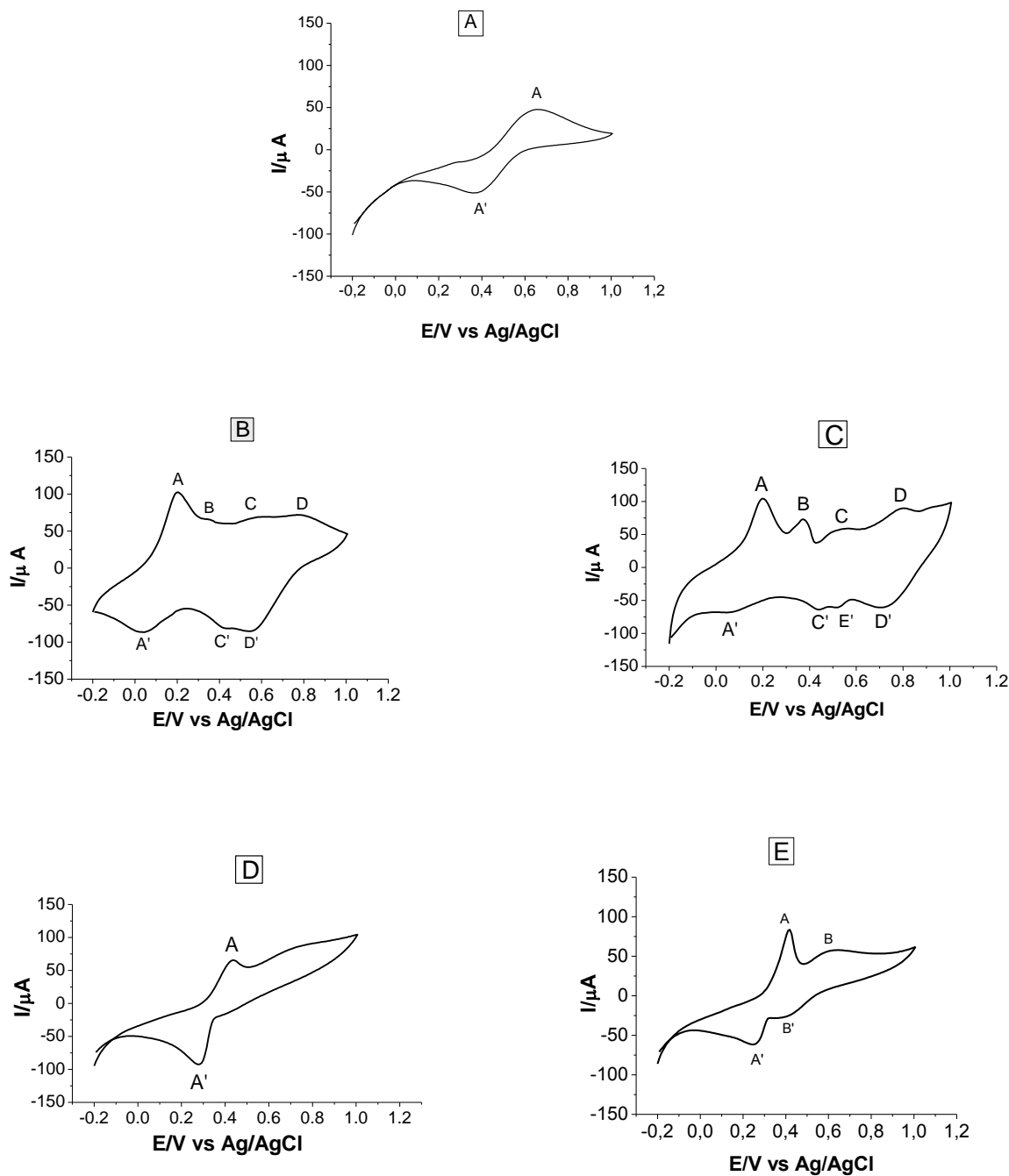


Figura 63: Voltamogramas cíclicos dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ag0,1Ac++120, (c) An1Ag0,1Ac+120, (d) An1Ag0,1Ac-120, (e) An1Ag0,1Ac--120, coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV⁻¹.

Comparando-se os voltamogramas das amostras de 120h com as de 24h de reação pode-se novamente observar o mesmo comportamento: também nas amostras de 120h, com a diminuição da concentração do HNO_3 nota-se a presença de somente picos relacionados às NPs de prata, indicando baixa porcentagem de polianilina, como mostrado nas curvas de TGA, e indicando ainda que existe prata metálica superficial em tais casos.

A Figura 63 (b) (amostra $\text{An1Ag0,1Ac}^{++120}$), apresenta os pares redox $\text{A/A}'$ (0,20/0,03V) e $\text{D/D}'$ (0,80/0,55) característicos da oxidação/redução da Polianilina, além do par redox $\text{C/C}'$ (0,56/0,43V) que pode estar relacionado à oxidação e redução de produtos de degradação e processos devido à presença de polímero reticulado. O pico catódico B que aparece em aproximadamente 0,35V pode ser referente à oxidação da prata metálica. No voltamograma da amostra An1Ag0,1Ac^{+120} (Figura 63(b)) os picos relacionados a oxidação/redução da polianilina também estão presentes e representados como $\text{A/A}'$ (0,20/0,05V) e $\text{D/D}'$ (0,80/0,70V). Existe ainda um pico anódico B (relacionado às NPs de prata) e um pico anódico C em aproximadamente 0,54V, referente aos produtos de degradação. Os picos catódicos C' e E' (0,44V e 0,51V) podem estar relacionados à redução de produtos de degradação devido à presença de polímero reticulado.^[157,161]

As amostras $\text{An1Ag0,1Ac}^{--120}$ e An1Ag0,1Ac^{-120} (Figura 63 (d) e (e)) apresentam em seus voltamogramas apenas picos relacionados à prata metálica, a primeira com par redox $\text{A/A}'$ situado em 0,40/0,30V, e a segunda com dois pares redox $\text{A/A}'$ situado em 0,41/0,25V referente às NPs de prata, e $\text{B/B}'$ (0,62/0,40V) que pode ser referente as espécies de ferro presentes nos nanocompósitos.^[155,162]

Com o auxílio das diversas técnicas de caracterização mostradas anteriormente, pode-se observar que todas as amostras obtidas com tempo de 120h de reação se comportaram de maneira semelhante às de 24h. Entretanto foi notado um aumento na quantidade de PANI nestes casos. As características dos nanocompósitos formados são portanto dependentes tanto da concentração do ácido nítrico no meio reacional, quanto do tempo de reação.

4.4. Nanocompósitos obtidos na ausência do AgNO_3

Como descrito no início da discussão dos resultados, os NTCs utilizados neste trabalho foram sintetizados com a técnica CVD, utilizando-se ferroceno como precursor de fonte única, onde o catalisador e a fonte de carbono estão presentes na mesma molécula. Como resultado, temos espécies de ferro presentes na cavidade interna dos NTCs, sendo

grande parte relacionada à αFe . Como as pontas de tais NTCs em geral estão abertas, temos a possibilidade de contato da solução reacional e consequentemente temos a possibilidade da oxidação da anilina pelo óxido de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) existente. Para um estudo detalhado, da influência desse tipo de ocorrência na obtenção dos nanocompósitos, foram produzidas amostras na ausência do sal de prata, na tentativa de obtenção de nanocompósitos formados por NTCs e PANI, e a discussão dos resultados obtidos será feita a seguir. Da mesma maneira que nos casos anteriores, as amostras produzidas têm suas siglas relacionadas com a condição em que foram produzidas.

A Figura 64 apresenta os difratogramas de raios X das amostras descritas acima. Nota-se que os nanocompósitos An1Ac++ e An1Ac+ apresentam picos referentes a carbono ($26,24^\circ$), a ferro metálico ($44,72^\circ$) e alguns picos de baixa intensidade referente a óxidos de ferro ($35,5^\circ$), já as amostras An1Ac- e An1Ac-- apresentam picos referentes somente ao carbono e ferro metálico. A relação de intensidade entre os picos de carbono e do ferro foi estimada para os NTCs e também para os nanocompósitos, utilizando-se valores da área desses dois picos (calculada pela deconvolução matemática dos mesmos).^[42, 123] Os resultados dessa estimativa estão apresentados na Tabela 13.

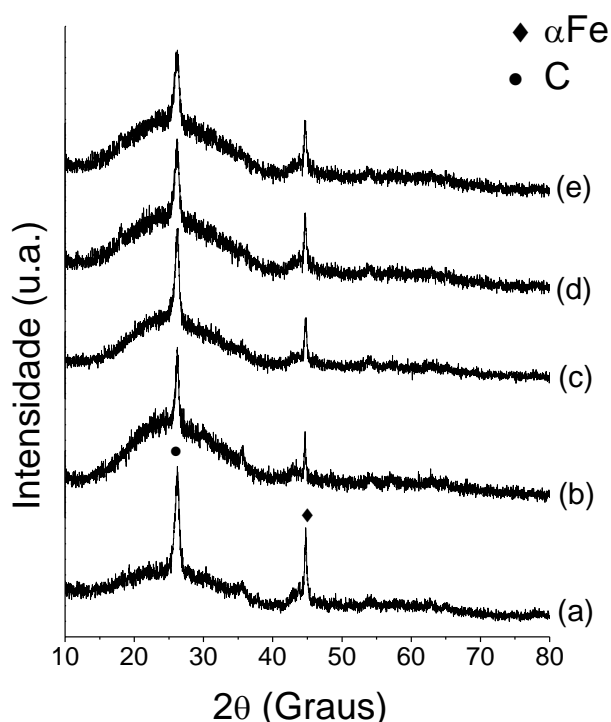


Figura 64: Difratogramas de raios x das amostras com variação na concentração do ácido mas sem a presença do AgNO_3 , (a) NTCs, (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--.

Tabela 13: Cálculo de relação de intensidade entre o carbono e ferro presente nas amostras com ausência do AgNO_3 .

Amostra	Relação de intensidade entre C/Fe
NTCs	3,23
An1Ac++	3,61
An1Ac+	3,58
An1Ac-	3,37
An1Ac--	3,30

Pelos cálculos de relação de intensidade observa-se que quando as amostras são obtidas com alta concentração de ácido nítrico no meio, esta relação aumenta, indicando que a amostra possui uma maior quantidade de carbono do que ferro quando comparados aos NTCs puros, e que pode estar ocorrendo oxidação do ferro metálico na reação. Este fato pode ser relacionado a dois fatores: i) o ácido nítrico presente no meio está oxidando o ferro metálico existente; ii) o óxido de ferro formado pode estar agindo como um oxidante da anilina e então pode formar PANI nas amostras.

Para comprovar se o ácido pode ou não estar oxidando o Fe metálico presente na cavidade dos NTCs, foram feitos “brancos”, onde os NTCs foram deixados sob agitação com HNO_3 1 mol.L^{-1} durante 24h e 120h, e após esse tempo, as amostras recolhidas foram submetidas à análise de difração de raios X. Os difratogramas obtidos estão apresentados na Figura 65. Assim como nas amostras produzidas na ausência de prata, para essas amostras de NTCs também foram feitas as relações de intensidade entre a área do pico relacionado ao carbono e ao ferro metálico, e esses valores estão demonstrados na Tabela 14.

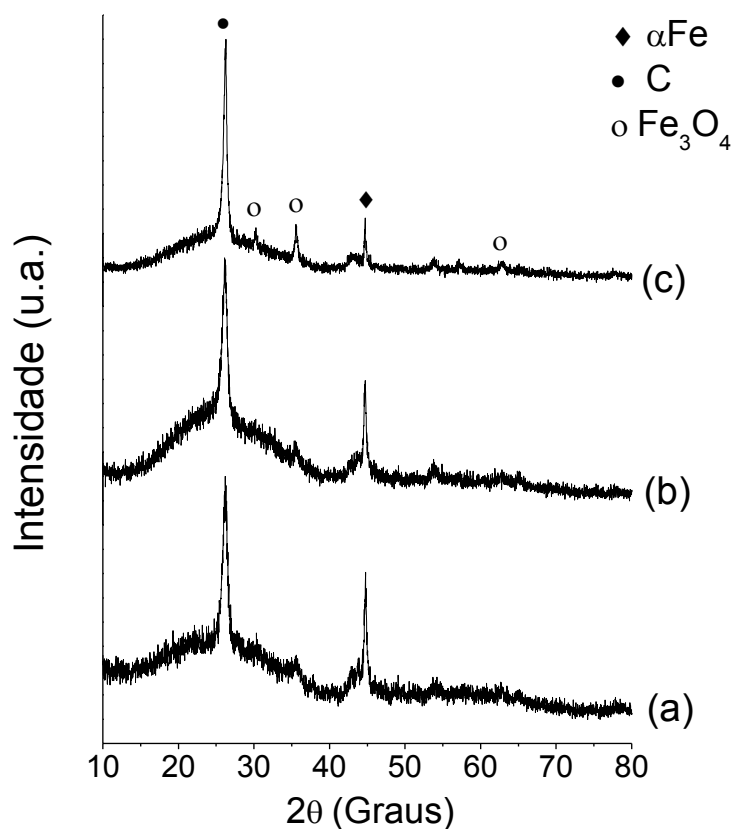


Figura 65: Difratoigramas de raios X (a) dos NTCs tratados com H_2O_2 (b) NTCs tratados com ácido nítrico por 24h e (c) 120h de reação.

Tabela 14: Cálculo de relação de intensidade entre o carbono e o ferro presente, nas amostras de NTCs depois das reações com HNO_3 durante 24 e 120h.

Amostra	Relação de intensidade entre C/Fe
NTCs	3,23
NTCs + HNO_3 – 24h	3,76
NTCs + HNO_3 – 120h	9,87

Através dos dados da Tabela 14 foi notado que a relação de intensidade entre o carbono e o ferro está aumentando, ou seja, o ferro metálico está sendo consumido durante a reação com o ácido nítrico. Dessa forma foi comprovado que o ácido nítrico nas reações dos nanocompósitos pode estar agindo como oxidante para o ferro metálico e a presença dos óxidos de ferro pode estar oxidando a anilina e formando polianilina.

Estas amostras também foram analisadas por espectroscopia Raman, na linha de excitação no vermelho (632,8 nm) para verificar a possível formação da polianilina. Os

espectros obtidos para cada uma estão presentes na figura 66, onde observa-se a presença de bandas atribuídas à PANI nas amostras com altas concentrações de HNO_3 no meio.

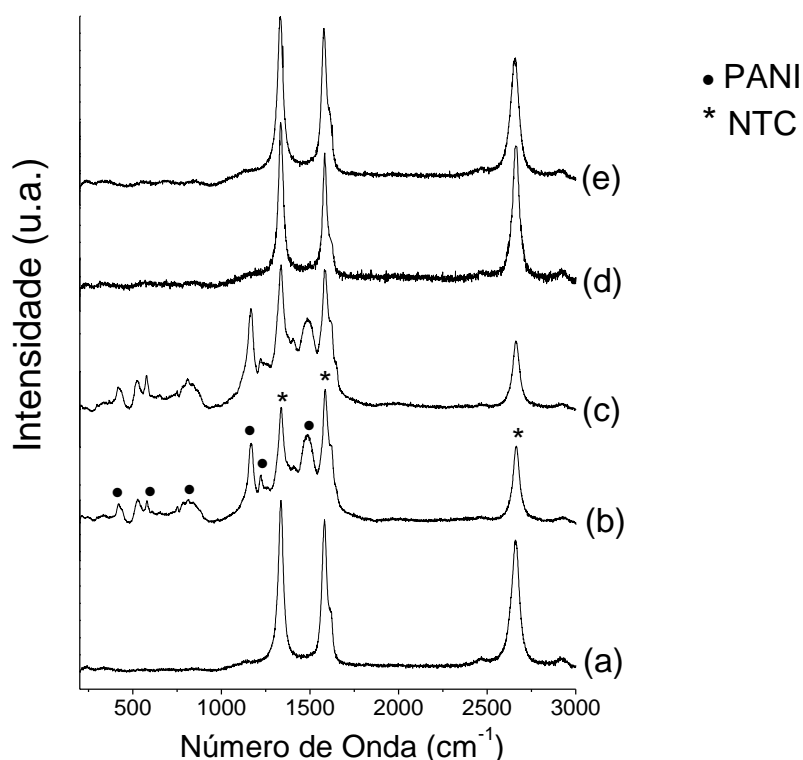


Figura 66: Espectros Raman dos (a) NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--, sem a presença do AgNO_3 .

Nota-se nos espectros de todas as amostras a presença de bandas D, G e G' dos NTCs. Já as amostras An1Ac++ e An1Ac+ apresentam, além destas, bandas em baixa frequência situadas em 418 e 520 cm^{-1} relacionadas à deformação C-C fora do plano, a banda 817 cm^{-1} relacionadas à deformação C-H de anel quinóide fora do plano. A banda que aparece em 575 cm^{-1} está relacionada à reticulações do polímero. As bandas em alta frequência 1165, 1221, 1485 cm^{-1} são referentes a estiramento C-H em anéis quinóides, C-N em unidades quinóides e C=N em anéis quinóides, respectivamente. Essas bandas demonstram uma polianilina com conformação torcida e apresentando anéis quinóides na sua estrutura.^[6, 134-136,141,163]

As duas amostras obtidas em meio com baixa concentração de ácido (An1Ac-) e An1Ac--) não apresentam em seus espectros Raman sinais relacionados à PANI. Isto pode ser relacionado a duas situações: i) nestas amostras a PANI não foi formada; ii) nestas amostras a quantidade de PANI formada foi extremamente baixa, e na ausência das NPs de prata e conseqüente impossibilidade de intensificação por efeito SERS, não foi possível de se detectar

a presença de polímero por tal técnica. Assim passamos para a análise termogravimétrica das amostras obtidas na ausência do AgNO_3 , para diminuir tais dúvidas.

Os resultados de análise termogravimétrica das amostras estão apresentados na Figura 67, onde nota-se a provável formação da PANI nas quatro amostras através da análise das perdas de massa em cada intervalo de temperatura, comprovando que o não aparecimento das bandas da polianilina no Raman, está relacionado com a formação de uma baixa quantidade e devido à ausência de NPs de prata, não foi possível identificar o polímero por essa técnica.

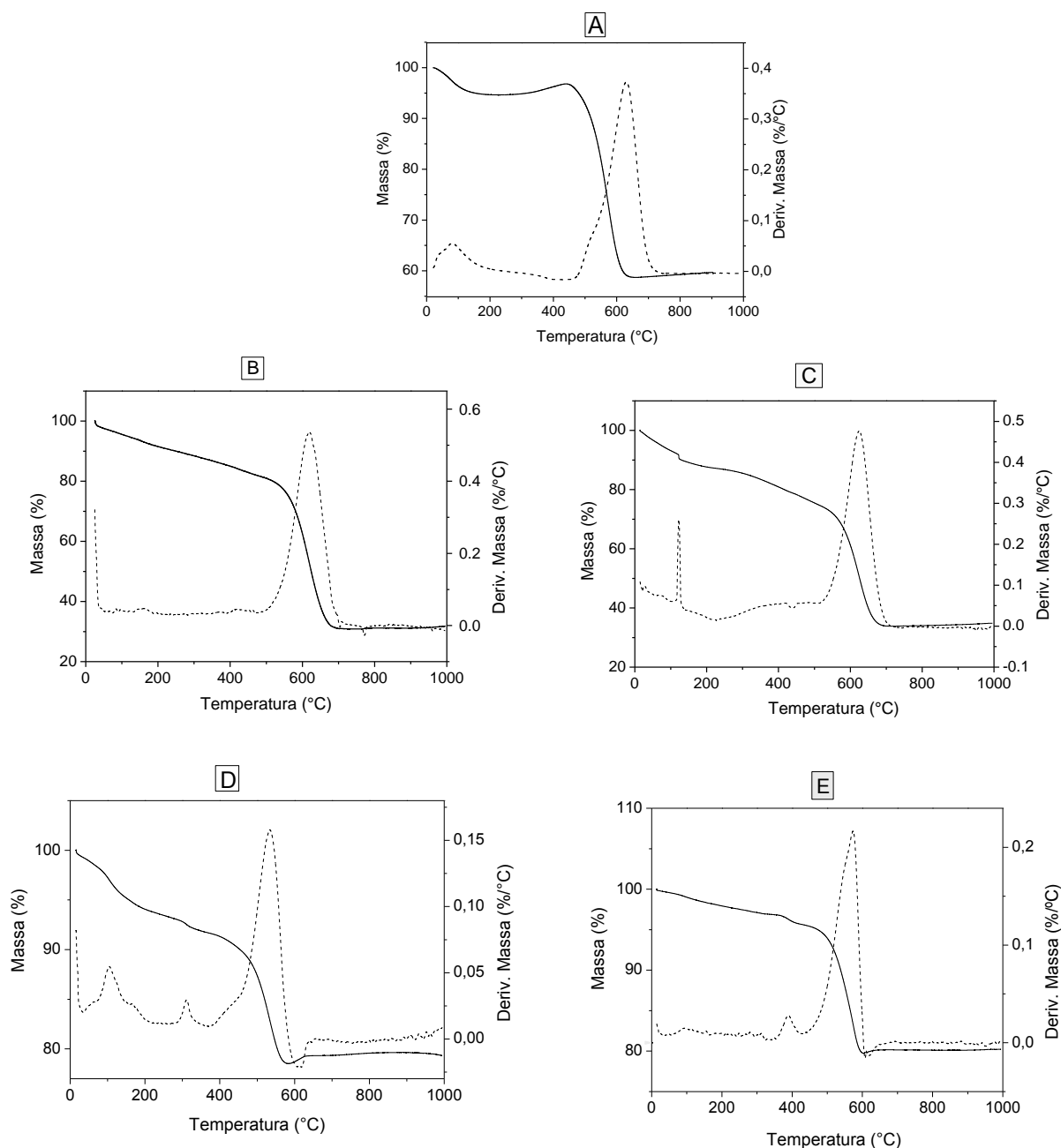


Figura 67: Curvas termogravimétricas (linha cheia) e primeira derivada da curva (linha tracejada), dos NTCs tratados (a) e dos nanocompósitos (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac-- com 24h de reação.

Na amostra An1Ac++ ocorre perda de massa de aproximadamente 3,4% entre 110-200°C, relacionado à possível perda de água, oligômeros e ácido nítrico. Também na amostra An1Ac+ foi notado uma perda de massa relacionada com o ácido nítrico, como descrito anteriormente. Nas amostras An1Ac- e An1Ac-- ocorreram perdas de 7% e 6% respectivamente, entre as temperaturas de 45-150°C que também podem estar relacionadas à presença de oligômeros e água nas amostras. A Tabela 15 apresenta os detalhes relacionados à perdas de massa em intervalos de temperatura destes novos nanocompósitos.

Tabela 15: Dados resumidos retirados dos termogramas dos nanocompósitos.

Amostra	Intervalo da perda de massa da Pani (°C)	Massa Pani (%)	Temp. Oxidação dos NTC (°C)	Resíduo (%)
NTC	-	-	630	58,7
An1Ac++	300-500	6,5	620	31
An1Ac+	300-500	8,0	625	34
AnAc-	350-500	1,7	550	75,3
An1Ac--	350-450	1,4	570	80,0

Pelos dados da Tabela 15 observa-se que, na ausência de agente oxidante adicional, o AgNO_3 , tem-se ainda a formação de polianilina, cuja massa diminui com a diminuição da concentração de ácido. Tem-se ainda que a massa de polímero formada nas amostras An1Ac- e An1Ac-- é menor que 2%, dificultando fortemente sua detecção por espectroscopia Raman, como vimos na discussão dos resultados anteriores. Passa-se então para a análise da espectroscopia infravermelho.

Os espectros FTIR dos nanocompósitos sintetizados na ausência de AgNO_3 , presentes na Figura 68 (a) entre 4000-400 cm^{-1} e Figura 68 (b) entre 2000-700 cm^{-1} , são semelhantes aos dos nanocompósitos obtidos na presença de AgNO_3 . Com a redução da concentração de ácido, as amostras apresentam somente bandas referentes ao estiramento C-O localizada em 1050 cm^{-1} , relacionada aos grupamentos funcionais presentes nas paredes dos NTCs. Já as amostras obtidas com alta concentração de HNO_3 apresentam as bandas características da polianilina dopada com ácido nítrico, centradas em 1575 e 1480 cm^{-1} que são devidas ao estiramento C=C de anéis quinóides e benzenóides respectivamente; 1297 cm^{-1} devido ao

estiramento C-N, 1240 cm^{-1} ao estiramento C-N⁺⁺ e 1110 cm^{-1} devido ao estiramento -NH= [6,114,154, 168-169]

No detalhe na Figura 68 (b) estão apresentadas as bandas do estiramento N-O do grupo nitrado das amostras com menores concentrações de ácido, sendo um indicativo da presença de PANI ou ainda de HNO₃ adsorvido nas amostras.

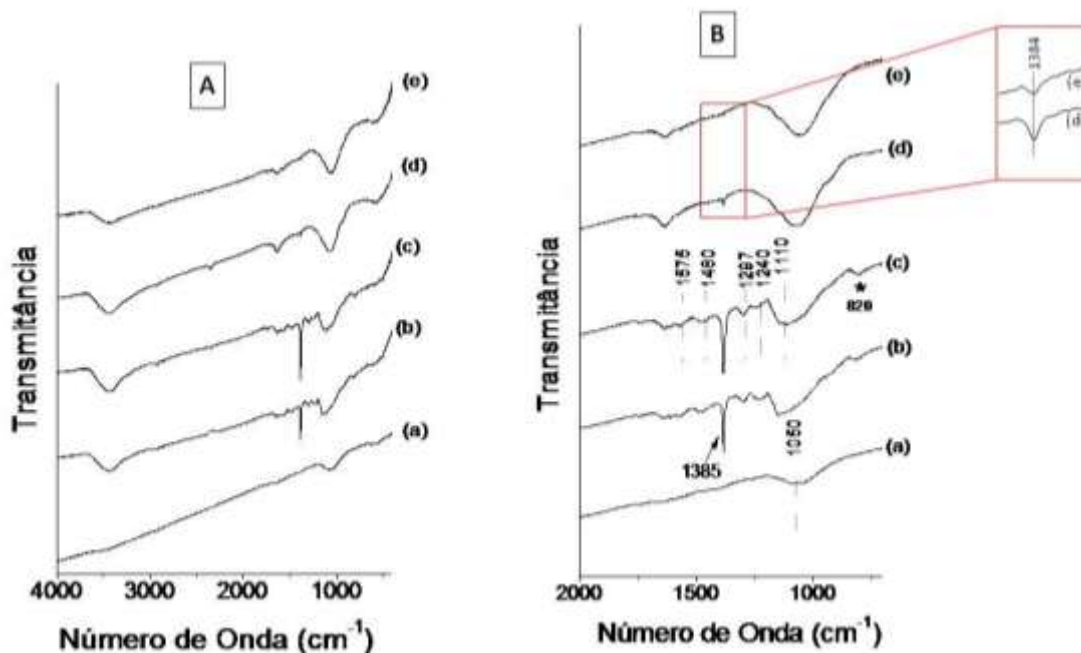


Figura 68: Espectros na região do infravermelho dos NTC (a) e dos nanocompósitos, (b) An1Ac++, (c) An1Ac+, (d) An1Ac-, (e) An1Ac--, com 120h de reação, sem a presença de AgNO₃

A amostra An1Ac-- foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão para verificar sua morfologia, e as imagens estão apresentadas na Figura 69.

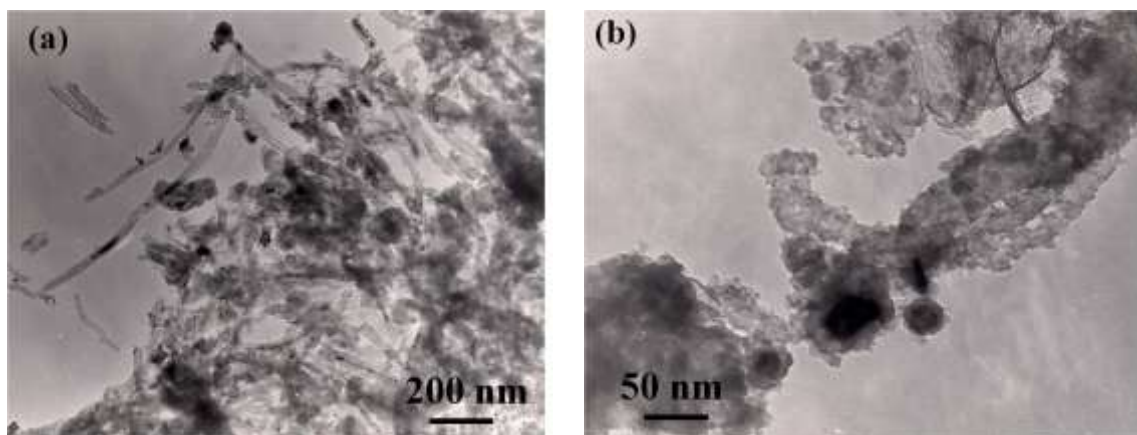


Figura 69: Imagens de MET da amostra An1Ac--.

Nestas imagens pode-se notar a presença de uma grande quantidade de NTCs com ferro em sua cavidade, notase também algumas partículas de maior contraste que podem ser relacionadas às espécies de ferro envoltas por outras formas de carbono, resultantes da rota sintética utilizadas na obtenção dos NTCs. Além da grande quantidade de NTCs, nota-se ainda a presença de poucas regiões com formações que podem ser relacionadas ao polímero, em função do baixo constraste e da morfologia característica (figura 69 b), sendo mais uma evidência da formação da PANI nestas amostras.

Seguindo com as caracterizações, foram feitas medidas de voltametria cíclica das amostras produzidas na ausência do AgNO_3 e os resultados estão apresentados na figura 70, onde foi observado pares redox relacionados à polianilina, com o primeiro par redox A/A' 0,30/0,030V e o segundo em B/B' 0,80/0,50, na amostra An1Ac^{++} . Na amostra An1Ac^+ temos os picos relacionados à polianilina situados em 0,30/0,053V e 0,80/0,56V, e além desses pares, tem-se também um pico anódico em 0,35V que pode ser atribuído a formação de produtos de degradação da Pani e/ou oligômeros.^[105,114, 170]

Nas amostras An1Ac^- e An1Ac^{--} nota-se a presença somente de picos relacionados a oxidação e redução de Fe(II) e Fe(III) presentes nos NTCs, picos situados em 0,57/0,44V e 0,57/0,42V respectivamente. A amostra An1Ac^- apresenta um pico anódico A em aproximadamente em 0,32V que pode estar relacionado à oxidação de pequenas porções de polianilina ou ainda oligômeros presentes na amostra.^[155, 170] Assim, os dados de voltametria cíclica estão de acordo com as outras técnicas de caracterização utilizadas, confirmando resultados anteriormente discutidos.

Todas as amostras produzidas na ausência de AgNO_3 foram sintetizadas novamente com o tempo de 120h de reação e foram caracterizadas pelas técnicas anteriormente discutidas. Através da análise dos resultados observou-se que o tempo de reação não alterou as características dos nanocompósitos, sendo um indício que neste caso, a formação de polímero é governada pela concentração de ácido no meio reacional, e não pelo tempo de reação.

Frente a todos os resultados satisfatórios apresentados anteriormente, foram feitas novas amostras, agora com variação na concentração de AgNO_3 , anilina e ainda amostras com redução na concentração de ambos, na tentativa de obtenção de novas amostras com características morfológicas e estruturais diferentes das discutidas até então. Dessa forma passa-se para a discussão dos resultados relacionados a estas amostras.

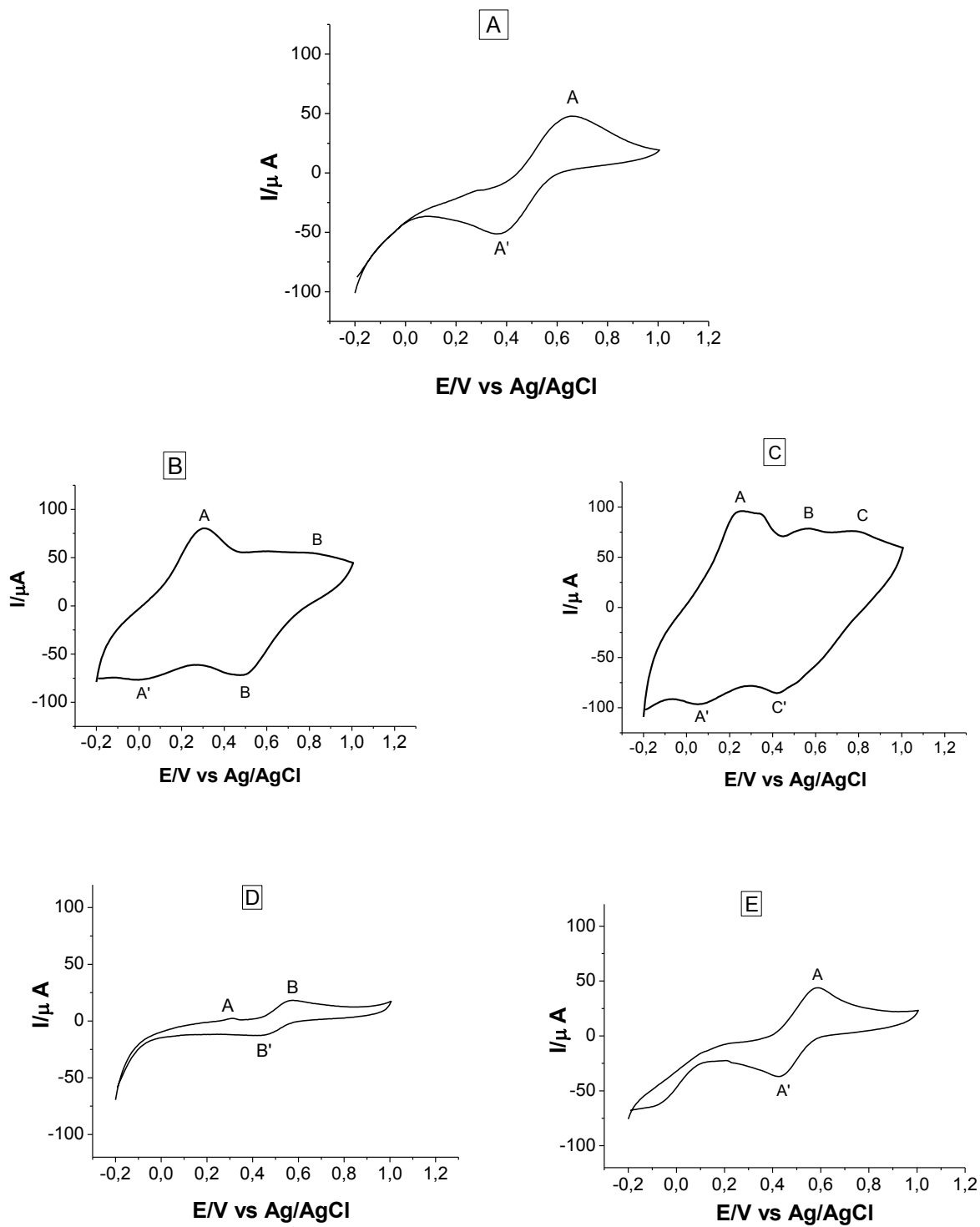


Figura 70: Voltamogramas das amostras obtidas na ausência de $AgNO_3$ com 24h de reação, (a) NTCs, (b) $AnIAc^{++}$, (c) $AnIAc^+$, (d) $AnIAc^-$, (e) $AnIAc^{--}$. Todos coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV⁻¹.

4.5. Nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina

A rota de síntese da amostra $An1Ag0,1Ac--$ foi reproduzida, porém com a redução na concentração da anilina em 20 vezes, gerando a nova amostra $An0,05Ag0,1Ac--$ e os resultados da caracterização foram então comparados. A escolha desta amostra para comparação das modificações em função da variação na concentração dos reagentes se deu em função desta ser a amostra com menor “perturbação” do ácido nítrico presente, como discutidos nos resultados obtidos anteriormente.

Na Figura 71 estão presentes os difratogramas de raios X das amostras com a menor concentração de ácido $An1Ag0,1Ac--$ e da nova amostra com diminuição da concentração de anilina, $An0,05Ag0,1Ac--$, onde foi notada a formação da prata (cfc) na nova amostra, com os picos de reflexão característicos de prata metálica ($38,1^\circ$; $44,3^\circ$; $64,49^\circ$; $77,4^\circ$).^[6, 123] O halo amorfo presente no difratograma pode ser relacionado com o porta amostras de vidro utilizado, devido à baixa quantidade de amostra.

Além da formação da prata metálica, nota-se claramente que os picos dessa nova amostra ($An0,05Ag0,1Ac--$) apresentam largura à meia altura bem mais elevada do que na amostra de comparação $An1Ag0,1Ac--$, o que é um indicativo claro da obtenção de partículas com tamanhos bem menores que da amostra original. Assim, foi feito cálculo da estimativa de tamanho médio das NPs com o auxílio da lei de Scherrer e o resultado está apresentado na Tabela 16.

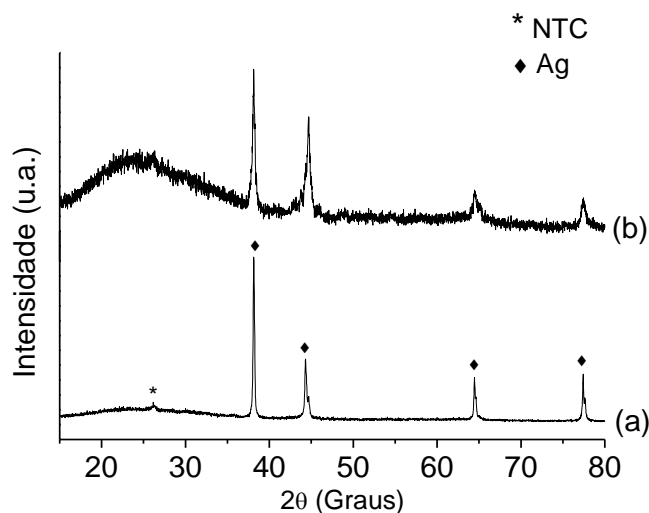


Figura 71: Difratogramas de raios X dos nanocompósitos (a) $An1Ag0,1Ac--$ e (b) $An0,05Ag0,1Ac--$.

Tabela 16: Tamanho médio das NPs dos nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina.

Amostra	Largura $\frac{1}{2}$ altura (graus)	Tamanho médio (nm) Scherrer
An1Ag0,1Ac--	0,19	85,4
An0,05Ag0,1Ac--	0,34	47,7

Com os dados da Tabela 16 nota-se que, com a diminuição na concentração de anilina as NPs de prata diminuem drasticamente de tamanho, entretanto, estes dados necessitam de comparação com distribuição de tamanhos realizada com imagens de MET, uma vez que a lei de Scherrer nos dá uma estimativa global da amostra, e não diz detalhes com respeito à forma dos cristalitos ou ainda com uma possível distribuição de tamanhos bimodal, por exemplo.

A amostra An0,05Ag0,1Ac-- foi também caracterizada por espectroscopia Raman, com linha de excitação no vermelho, e os espectros estão presentes na Figura 72. Foram feitos 10 diferentes espectros em regiões distintas da amostra, e destes, 4 apresentaram bandas relacionadas com polianilina na forma sal esmeraldina, e 6 apresentaram somente bandas dos NTCs, mostrando que a massa de polímero formada é pequena e que, além disso, a amostra não é homogênea.

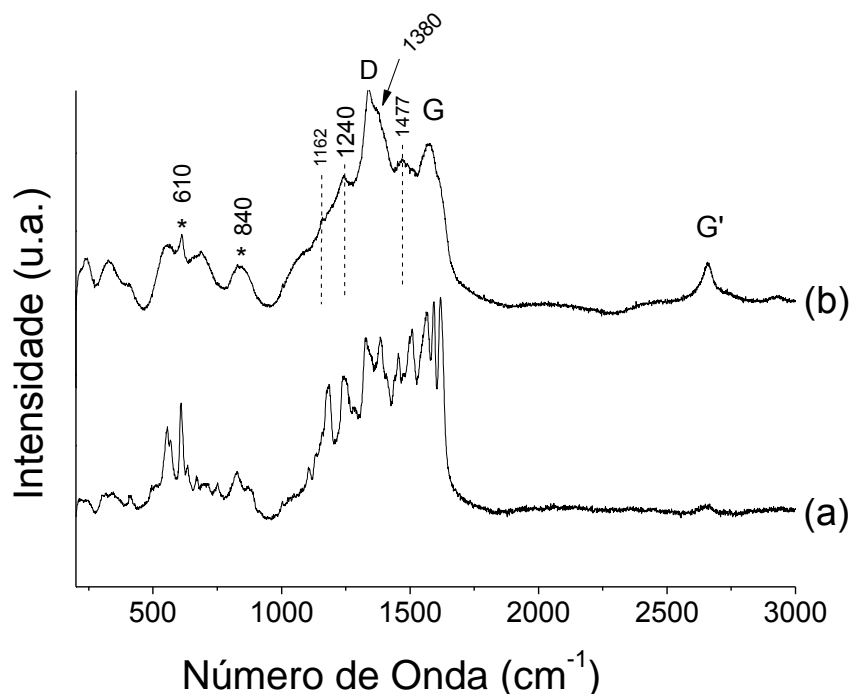


Figura 72: Espectros Raman das amostra (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An0,05Ag0,1Ac--.

Foi observado no espectro a presença das bandas D, G e G' relacionadas aos NTCs. As bandas 1162, 1240, 1380 e 1477 cm^{-1} referentes a deformação C-H de anéis quinóides, C-N de anéis benzenóides, C-N⁺ de pôlarons isolados e C=N de anéis quinóides respectivamente, estão presentes no espectro da amostra An0,05Ag0,1Ac-- e todas aparecem com baixa intensidade quando comparadas com a amostra An1Ag0,1Ac--.^[138, 140, 143, 167] Além disso, temos ainda uma baixa relação de intensidades das bandas PANI/NTCs indicando a não ocorrência de efeito SERS na amostra, provavelmente em função da modificação do tamanho médio das NPs. A banda 1181 cm^{-1} que é relacionada a anéis benzenóides passa para 1166 cm^{-1} na amostra An0,05Ag0,1Ac-- podendo ser um indicativo da formação de anéis quinóides, resultando em PANI com cargas bipolarônicas.

Na região de baixa frequência nos espectros entre 200-1000 cm^{-1} observa-se que estão presente apenas as bandas 610 e 840 cm^{-1} relacionadas à deformação de anéis benzenóides e quinóides no plano respectivamente, indicando que a PANI ainda está com conformação planar.^[139,145] Com a modificação na concentração da anilina não foi observada uma modificação significativa nesta região do espectro sendo que, portanto, o fator que provoca a modificação na conformação das cadeias da PANI é apenas a concentração do HNO₃ e não a concentração da anilina. A modificação na concentração de anilina, neste caso, modificou a formação de cargas na polianilina, passando de uma estrutura polarônica com anéis predominantemente benzenóides (An1Ag0,1Ac--) para uma estrutura mais bipolarônica com maior quantidade de anéis quinóides (An0,05AAg0,1Ac--).

Com o auxílio da análise termogravimétrica pode-se novamente avaliar as quantidades dos constituintes do nanocompósito produzido com variação na concentração de monômero, e o resultado da análise está presente na Figura 73.

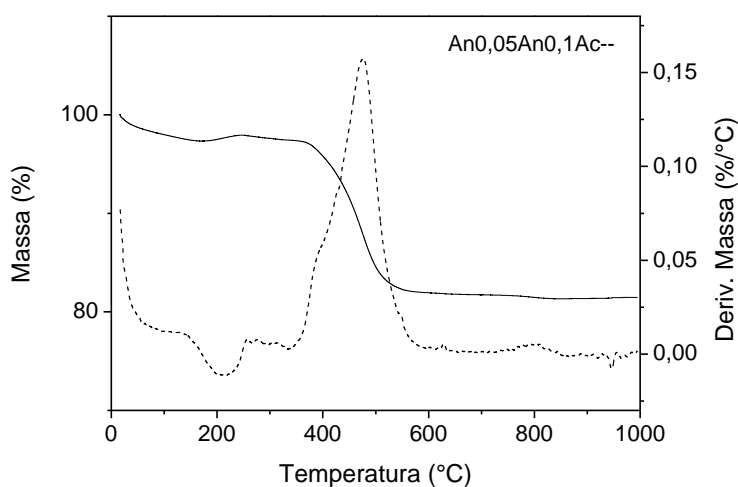


Figura 73: Curva TGA da amostra An0,05An0,1Ac--.

Foi feita a estimativa da massa de polímero formada nessa amostra, no intervalo de temperatura 200-350°C, tendo como resultado 0,5%. O total de resíduo encontrado foi de 82%. Na Tabela 17 estão apresentados os dados obtidos com as curvas TG das amostras An1Ag0,1Ac-- , An0,05Ag0,1Ac-- e dos NTCs para efeito de comparação.

Tabela 17: Dados dos termogramas dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com a variação na concentração de anilina.

Amostra	Intervalo da perda de massa da Pani (°C)	Massa Pani (%)	Temp. Oxidação dos NTCs (°C)	Resíduo (%)
NTCs	-	-	630	58,7
An1Ag0,1Ac--	400-500	4,2	600	52
An0,05Ag0,1Ac--	230-350	0,5	480	82

Com relação à caracterização por espectroscopia na região do IV, tem-se que o espectro da amostra com redução na anilina An0,05Ag0,1Ac-- (Figura 74) não apresentou modificação com relação a amostra An1Ag0,1Ac--, apresentando apenas a banda 1050 cm⁻¹ característica de estiramento C-O dos grupamentos funcionais presentes nos NTCs. Esse fato ocorre devido à baixa massa de polímero formada, como mostrado por TGA e Raman anteriormente discutidos.

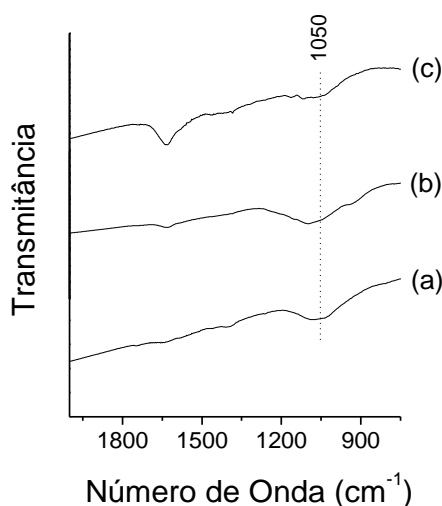


Figura 74: Espectros na região do infravermelho (a) dos NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac-- e (c) An0,05Ag0,1Ac--.

Foram feitas imagens de MET também desta amostra, para tentar verificar se a alteração da concentração do monômero causou alterações na morfologia da amostra. Estas imagens estão apresentadas na Figura 75, onde foi notada a presença dos três constituintes, NTCs, PANI e NPs de prata, distribuídos de maneira homogênea. Notou-se ainda que as nanopartículas de prata aparentemente não possuem homogeneidade nem na forma e nem no tamanho, apresentando tanto partículas esféricas como bastões e grandes grãos sem forma definida.

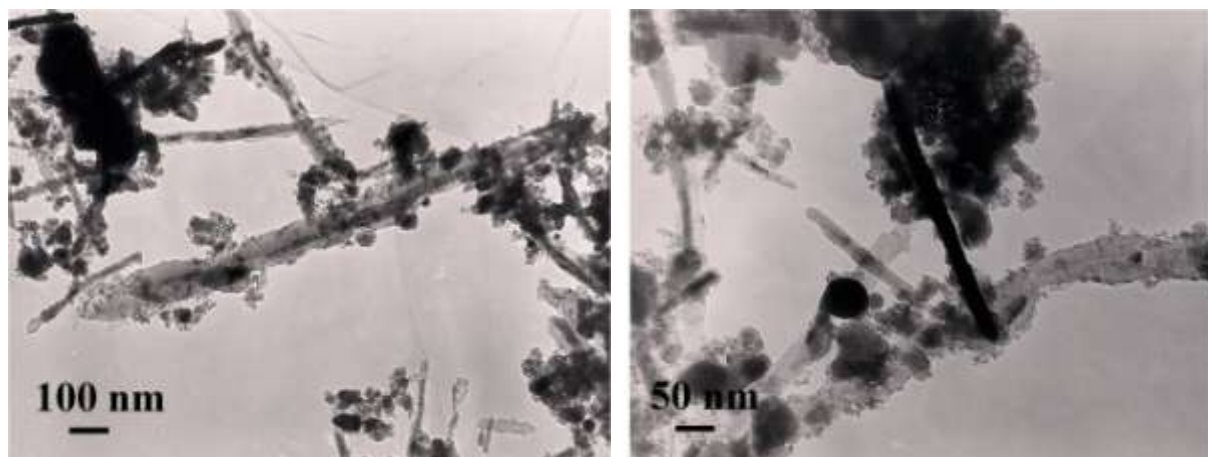


Figura 75: Imagens de MET da amostra An0,05Ag0,1Ac--.

Outra técnica importante realizada para caracterização desses nanocompósitos foi a voltametria cíclica, pela qual pode-se analisar a eletroatividade comparativa dos materiais. Na Figura 76 estão representados os voltamogramas dos NTCs e das amostras An1Ag0,1Ac-- e An0,05Ag0,1Ac--, para efeito de comparação.

A amostra de NTCs apresenta o par redox 0,60/0,40V referente à oxidação e redução de Fe(II) e Fe(III) como discutido anteriormente.^[155] Já a amostra An1Ag0,1Ac-- apresenta voltamograma com a presença de apenas um par redox em aproximadamente 0,40/0,27V referente às NPs de prata, e com a diminuição da concentração de anilina na amostra An0,05Ag0,1Ac--, tem-se ainda o par redox referente as NPs de prata, localizado em aproximadamente 0,37/0,27V, juntamente com um pico anódico em aproximadamente 0,80V que pode ser relacionado à oxidação da esmeraldina/ pernigranilina. A detecção de picos relacionados com a PANI neste caso deve estar relacionado com a ótima qualidade do filme obtido para a realização das medidas.

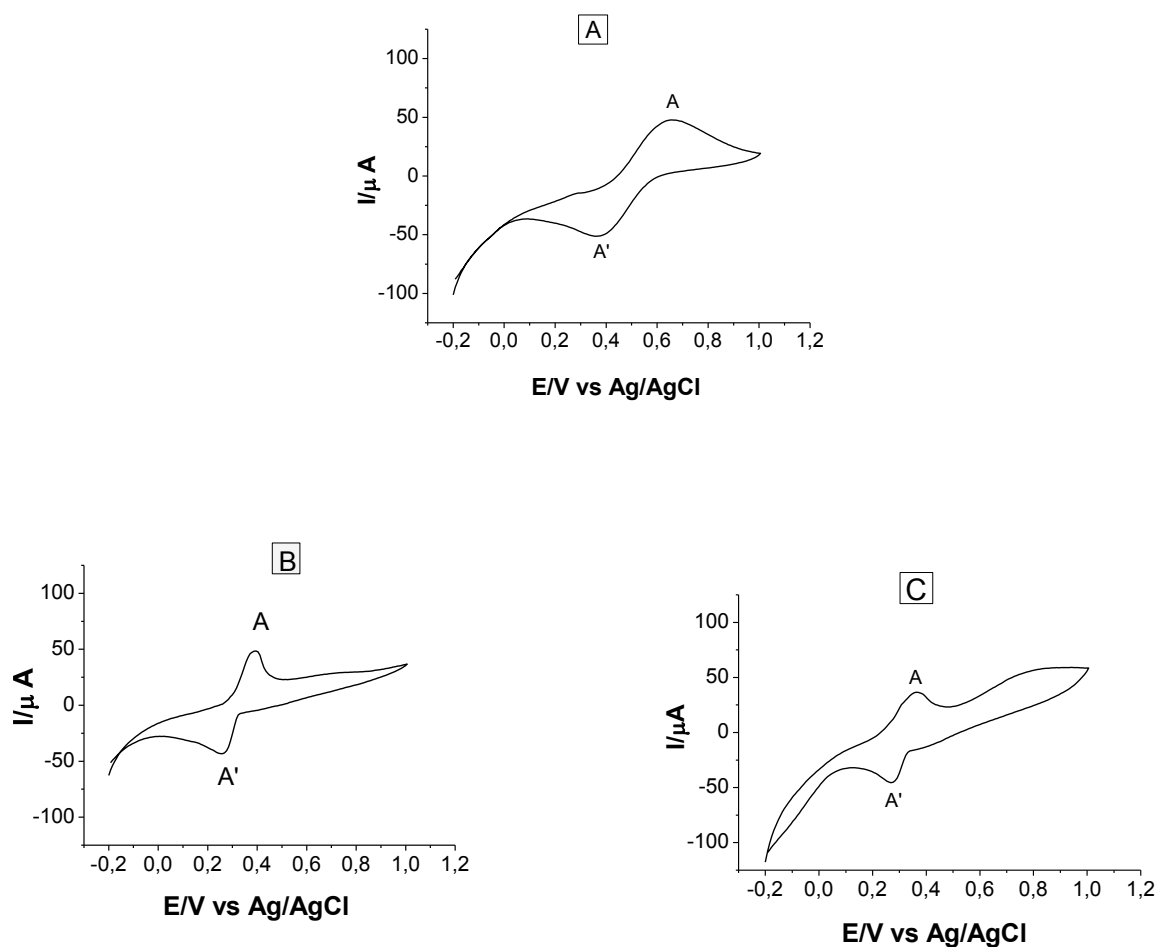


Figura 76: Voltamogramas cíclicos do NTC (a) e das amostras An1Ag0,1Ac-- (b) e An0,05Ag0,1Ac-- (c). Todos coletados em HNO_3 1 mol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 10 mV⁻¹.

A amostra obtida com redução na concentração de monômero foi repetida, porém com tempo de agitação de 120h, e novamente não ocorreram modificações significativas com relação às propriedades do nanocompósito formado. Pelo difratograma de raios X verificou-se que o tamanho das nanopartículas de prata se manteve em torno de 50 nm, por espectroscopia Raman verificou-se a formação da polianilina com bandas com baixas intensidades, e por TGA pode-se ver que a massa de polímero manteve-se baixa. A espectroscopia no infravermelho apresentou somente a banda relacionada aos NTCs funcionalizados e os voltamogramas obtidos apresentaram também somente picos relacionados à prata metálica, e assim foi visto que a variação no tempo de reação neste caso não resultou em modificações significativas.

No próximo item mostra-se os resultados para a análise da influência da concentração de AgNO_3 nas características dos nanocompósitos resultantes.

4.6. Nanocompósitos obtidos com variação na concentração do AgNO_3

Um “terceiro grupo comparativo” de amostras foi obtido através do estudo da variação na concentração do agente oxidante e precursor da prata (AgNO_3) na síntese dos nanocompósitos. Essa variação também foi comparada com resultado da amostra obtida com menor concentração de ácido (An1Ag0,1Ac--), logo os resultados das caracterizações serão todos comparados com essa amostra. A concentração do AgNO_3 foi reduzida em 20 vezes, como no caso anterior para anilina.

O difratograma de raios X obtido para esta amostra e comparado com o da amostra An1Ag0,1Ac-- está apresentado na Figura 77, onde observa-se que com a redução na concentração do AgNO_3 tem-se uma diminuição das intensidades dos picos da prata metálica, conforme esperado, indicando uma menor quantidade de NPs nesta amostra. Tem-se também um alargamento na largura à meia altura dos picos da prata metálica sendo um forte indício da diminuição do tamanho médio das NPs formadas neste material.

Assim, foi feito o cálculo de tamanho médio das nanopartículas com auxílio da lei de Scherrer para a nova amostra, e o resultado obtido está disposto na Tabela 18, onde percebe-se que o tamanho médio diminui com a redução da concentração do AgNO_3 , mas de forma menos significativa do que quando comparado com a redução da quantidade de monômero. Entretanto como descrito para as outras amostras esse tamanho deve ser confirmado com o auxílio da análise de imagens de MET.

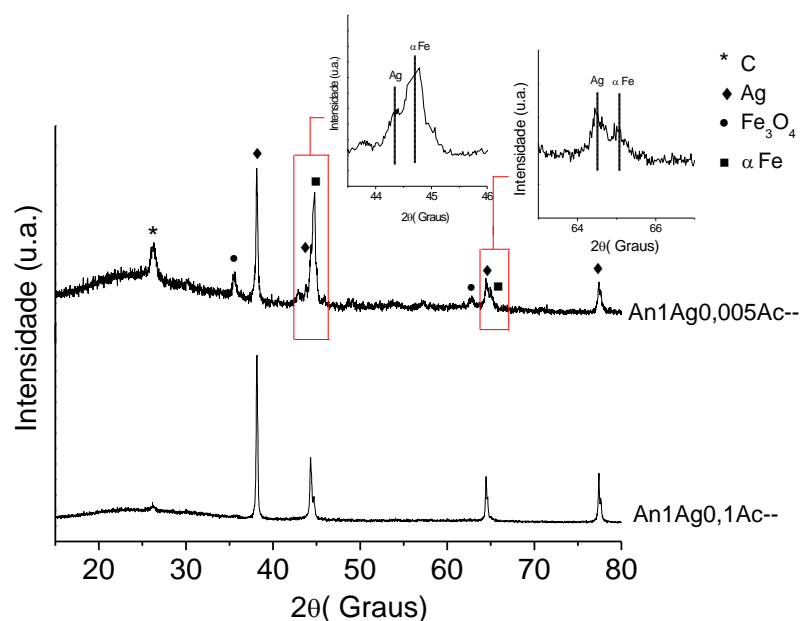
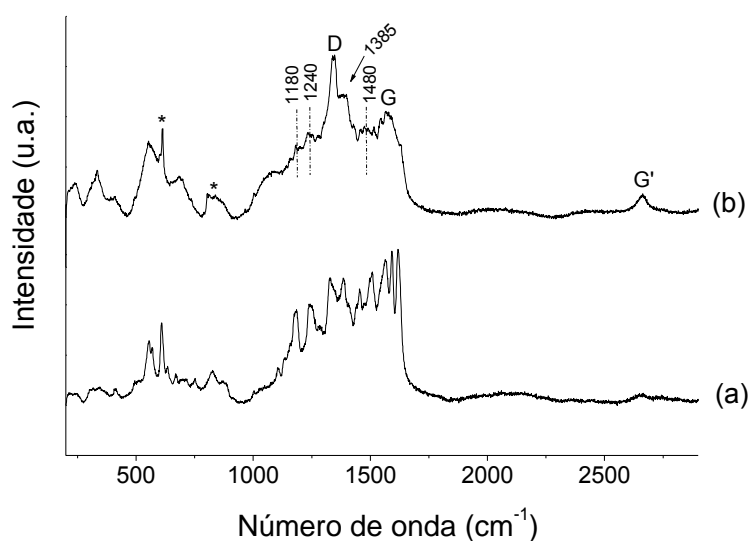


Figura 77: Difratogramas de raios X das amostras An1Ag0,1Ac-- e An1Ag0,005Ac-- .

Tabela 18: Tamanho médio das NPs nas amostras produzidas com variação na concentração do AgNO_3

Amostra	Largura $\frac{1}{2}$ Altura (graus)	Tamanho médio (nm) Scherrer
An1Ag0,1Ac--	0,19	85,4
An1Ag0,005Ac--	0,23	70,5

Com a redução da concentração do AgNO_3 ainda percebe-se claramente a formação do polímero, como pode ser visto na Figura 78 pela espectroscopia Raman na linha de excitação no vermelho (632,8 nm), com a presença das bandas características da polianilina mas em menor intensidade, que pode estar relacionada a porcentagem de polímero formado ou ainda com a não ocorrência de efeito SERS em função da modificação do tamanho médio das NPs. Na região entre 200-3000 cm^{-1} o espectro da amostra An1Ag0,05Ac-- apresenta bandas em 1480, 1385, 1240 cm^{-1} característicos de estiramento C=N de anéis quinóides, C-N de pôlarons isolados, C-N de anéis benzenóides respectivamente. [139-143, 167] Ao contrário da amostra com redução na concentração de anilina, as bandas centradas em 1181 e 1240 cm^{-1} não sofreram deslocamento, indicando que com a redução do AgNO_3 , a PANI formada nesta amostra possui em sua estrutura maior porcentagem de anéis benzenóides a quinóides. Em baixas frequências, as bandas marcadas com asterisco são características da polianilina, centradas em 610 e 835 cm^{-1} , e estão relacionadas à deformação do anel benzenóide e quinóides no plano do anel respectivamente. A presença dessas bandas indica um polímero mais planar, como no caso da redução da concentração da anilina.

**Figura 78:** Espectros Raman das amostras (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An1Ag0,05Ac--, na região entre 200-3000 cm^{-1} .

Com o resultado da análise termogravimétrica apresentado na Figura 79, pode-se ver que, com a diminuição da concentração do AgNO_3 ocorre uma diminuição na massa de polímero formada, ficando em torno de 2% entre o intervalo de 230-350 °C. Assim como na amostra com variação na anilina, a temperatura de oxidação dos NTCs mudou para 535°C. A porcentagem de resíduo ficou em torno de 61%. A Tabela 19 apresenta os dados comparativos entre estas duas amostras e os NTCs.

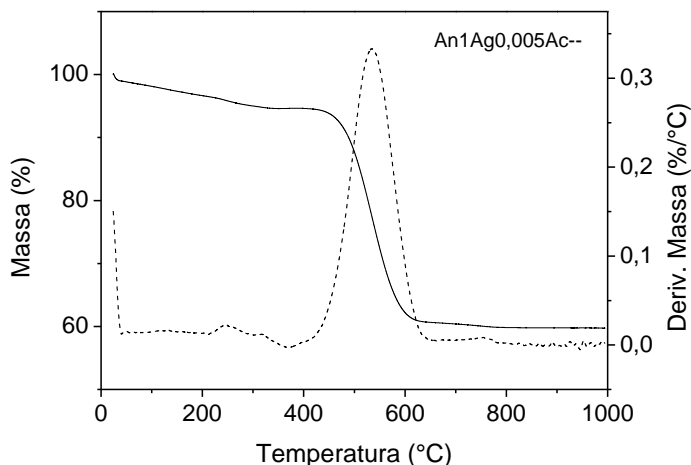


Figura 79: Curva termogravimétrica do nanocompósito An1Ag0,005Ac--.

Tabela 19: Dados dos termogramas dos NTCs e dos nanocompósitos obtidos com a variação na concentração de AgNO_3

Amostra	Intervalo da perda de massa da Pani (°C)	Massa Pani (%)	Temp. Oxidação dos NTC (°C)	Resíduo (%)
NTCs	-	-	630	58,7
An1Ag0,1Ac--	400-500	4,2	600	52
An1An0,005Ac--	230-350	2	535	61

Essa amostra também foi caracterizada por espectroscopia na região do infravermelho e foi notado que, assim como nas amostras com variação na anilina, os espectros apresentaram somente a banda em 1050 cm^{-1} . A Figura 80 apresenta os espectros IV das amostras juntamente com os NTCs, no intervalo de $2000\text{ a }750\text{ cm}^{-1}$.

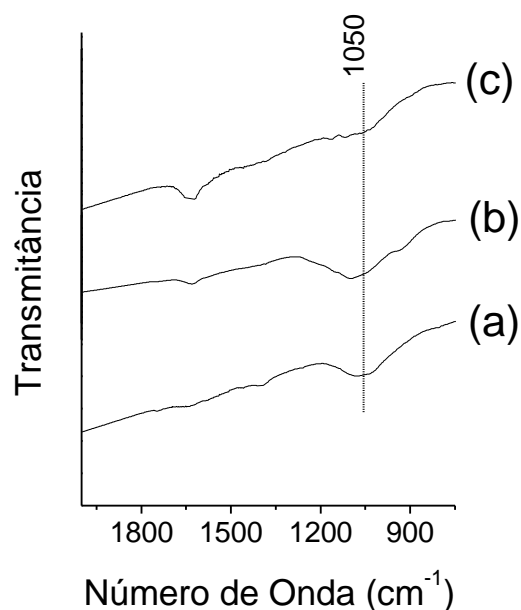


Figura 80: Espectros na região do infravermelho (a) dos NTCs e dos nanocompósitos (b) An1Ag0,1Ac-- e (c) An1Ag0,005Ac--.

Esta amostra com variação na concentração de AgNO_3 também foi analisada por MET e pode-se notar a presença de baixa quantidade de massa polimérica mas com presença de NPs de prata com tamanhos grandes. Essas imagens estão apresentadas na Figura 81. Aqui também nota-se a presença dos três constituintes em ambas as imagens, entretanto um número maior de imagens deve ser avaliado para confirmação destes dados.

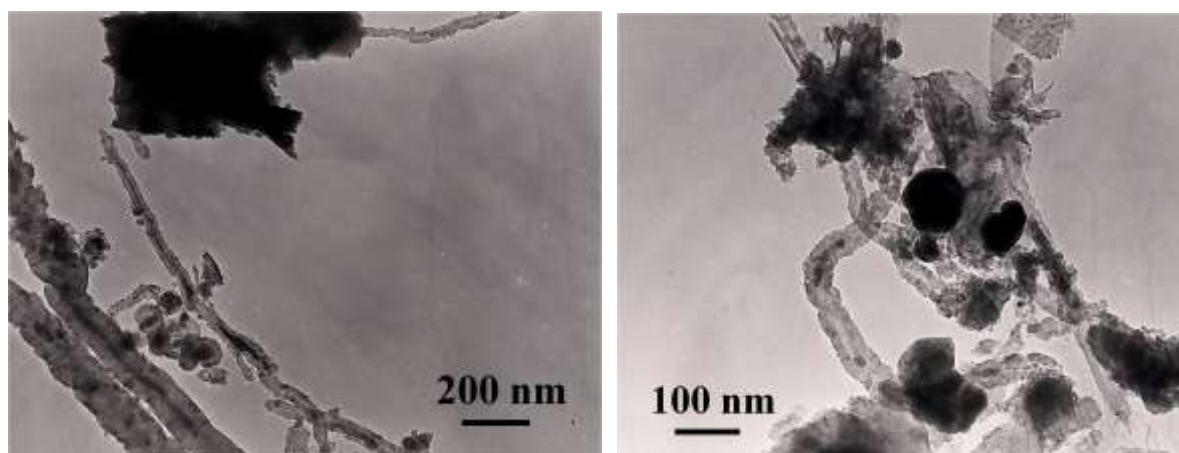


Figura 81: Imagens de MET da amostra An1Ag0.005Ac--.

A caracterização desta amostra através da voltametria cíclica está apresentada na Figura 82. Na Figura 82 (a) está presente o voltamograma dos NTCs, (b) o voltamograma da amostra An1Ag0,1Ac-- (c) o voltamograma da amostra An1Ag0,005Ac--.

que na amostra An1Ag0,005Ac-- aparecem dois pares redox, o primeiro A/A' localizado em aproximadamente 0,41/0,25V referente às NPs de prata metálica e o segundo 0,62/0,44V referente as NPs de ferro presente nos NTCs da amostra, como visto por DRX, que mostrava, juntamente com sinais da Ag^0 , sinais relacionados à espécie α Fe.

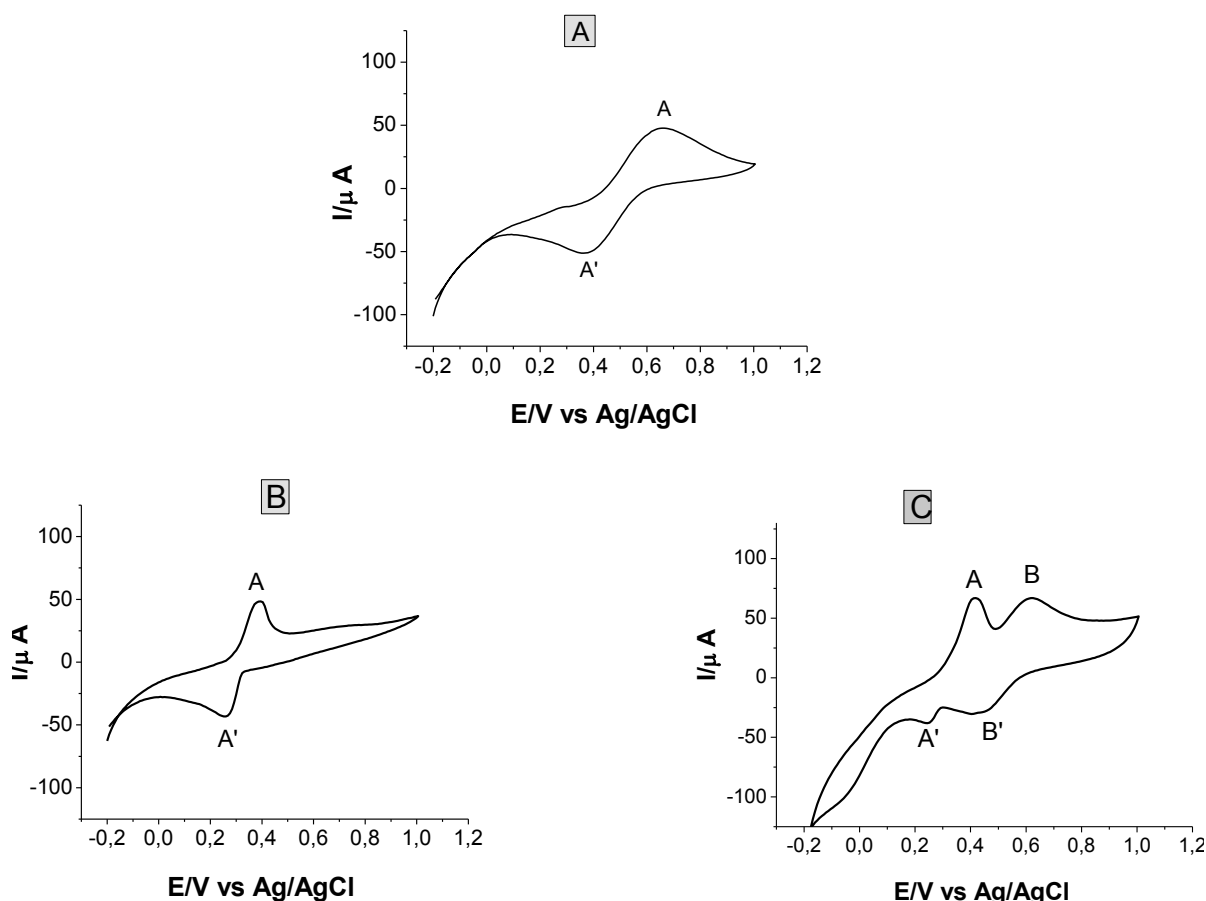


Figura 82: Voltamogramas cíclicos do (a) NTCs e das amostras (b) An1Ag0,1Ac-- e (c) An1Ag0,005Ac--.

Neste conjunto de amostras também foi feito o estudo da variação do tempo de reação, (120h), entretanto também não ocorreram mudanças significativas com relação às de 24h de reação, e assim tais resultados serão omitidos deste texto.

Frente a todos os resultados descritos anteriormente, sintetizou-se um último grupo de amostras com diminuição concomitante nas concentrações de anilina e $AgNO_3$. Os resultados serão discutidos no próximo item.

4.7. Nanocompósitos obtidos com a variação na concentração do monômero anilina e AgNO_3 concomitantemente

As amostras deste quarto conjunto foram sintetizadas com a variação na concentração do monômero (anilina) e do agente oxidante (AgNO_3) ao mesmo tempo, reduzindo em dez vezes a concentração de cada um dos reagentes e novamente comparando com os resultados da amostra An1Ag0,1Ac--.

Com os dados de difração de raios X, presentes na Figura 83, nota-se uma diminuição nas intensidades relativas dos picos relacionados com Ag° (cfc), indicando uma diminuição dessa espécie na amostra com a variação proposta. Foi feito ainda o cálculo de tamanho médio de partículas pela lei de Scherrer e os resultados estão apresentados na tabela 20, mostrando a forte influência da concentração dos reagentes no tamanho médio obtido para as NPs de prata.

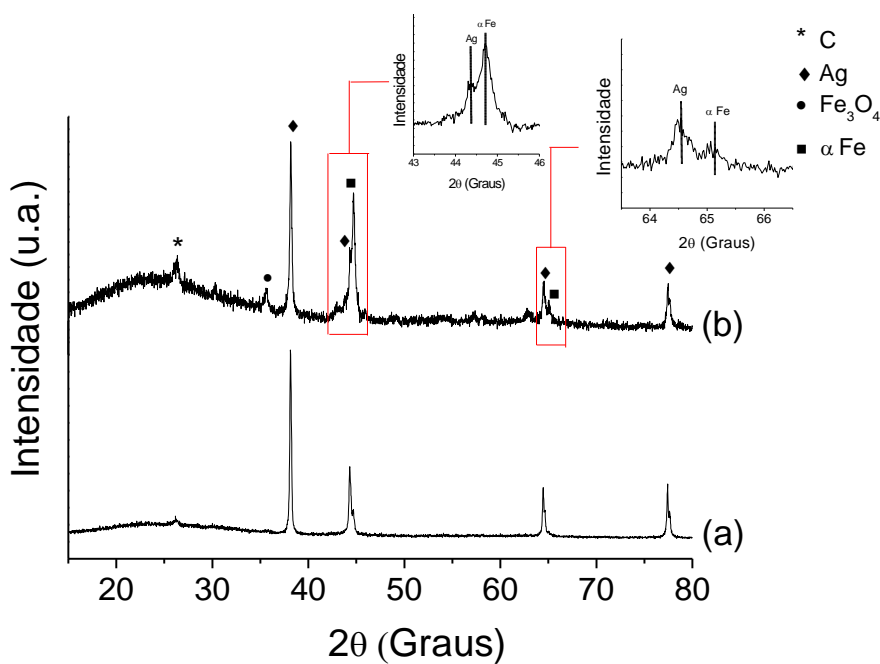


Figura 83: Difrátogramas de raios X das amostras (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An0,1Ag0,01Ac--.

Tabela 20: Tamanho médio das NPs de prata nos nanocompósitos obtidos com variação na concentração da anilina e do AgNO₃ concomitantemente.

Amostra	Largura ½ altura (graus)	Tamanho médio (nm) Scherrer
An1Ag0,1Ac--	0,19	88,5
An0,1Ag0,01Ac--	0,24	67,6
An0,05Ag0,1Ac--	0,34	47,7
An1Ag0,005Ac--	0,23	70,5

Pelos dados de espectroscopia Raman (632,8 nm), apresentados na figura 86, observa-se que houve formação de polianilina nesta amostra, uma vez que suas bandas características estão presentes no espectro. Da mesma forma que nos nanocompósitos anteriores, na Figura 84 temos o da amostra An1Ag0,1Ac--, e dos 10 espectros feitos nas diferentes regiões, 6 apresentaram somente bandas relacionadas aos NTCs e 4 apresentaram bandas relacionadas à polianilina, mostrando novamente a não homogeneidade da amostra.

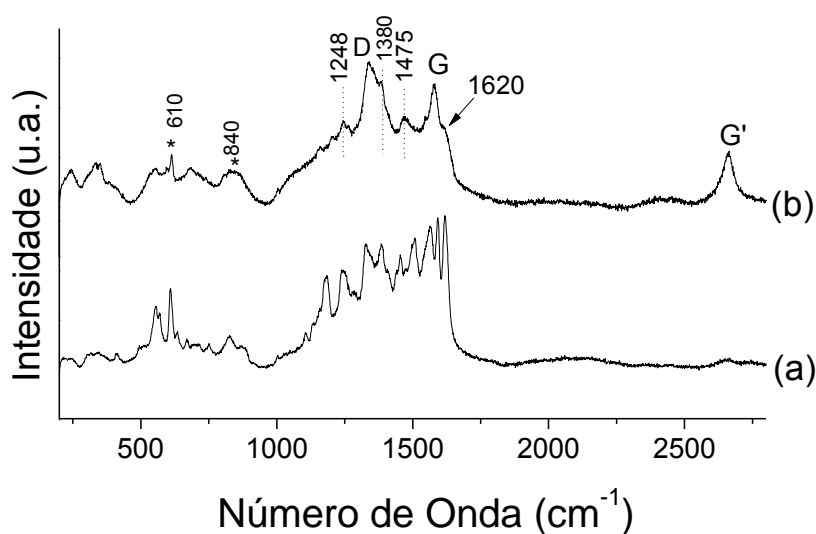


Figura 84: Espectroscopia Raman das amostra (a) An1Ag0,1Ac-- e (b) An0,1Ag0,01Ac--, com variação na anilina e no AgNO₃ concomitantemente.

As bandas relacionadas à PANI localizadas em 1248, 1380, 1475 e 1620 cm⁻¹, já discutidas anteriormente, estão presentes no espectro da amostra An0,1Ag0,01Ac-- e apresentam-se em baixa intensidade quando comparadas com as mesmas bandas na amostra An1Ag0,1Ac--, sendo um indício da não ocorrência de efeito SERS.

Com relação à região de baixa frequência (entre 200-1000 cm^{-1}), as bandas que aparecem estão centradas em 610 e 840 cm^{-1} e são relacionadas à deformação do anel quinóide e benzenóide no plano respectivamente, indicando novamente que a polianilina formada está em configuração mais planar, característica não modificada com a variação na concentração desses reagentes. ^[145]

Com o auxílio de TGA foi comprovado que a redução na concentração de anilina e AgNO_3 , resulta numa massa de polianilina mais baixa quando comparada com a amostra An1Ag0,1Ac-- , e assim como os dois grupos anteriores, o espectro de infravermelho dessa amostra apresentou somente a banda em 1050 cm^{-1} , confirmando os dados das caracterizações anteriores, indicando mais uma vez a baixíssima porcentagem de polímero formado.

Pela análise do voltamograma da amostra An0,1Ag0,01Ac-- (figura 85(c)) foi visto a presença de dois pares redox, o primeiro A/A' em aproximadamente 0,37/0,25V referente as NPs de prata, e o segundo B/B' em aproximadamente 0,61/0,45V referente ao Ferro. O voltamograma não apresentou picos referentes à PANI, provavelmente em função da sua baixíssima massa de PANI presente.

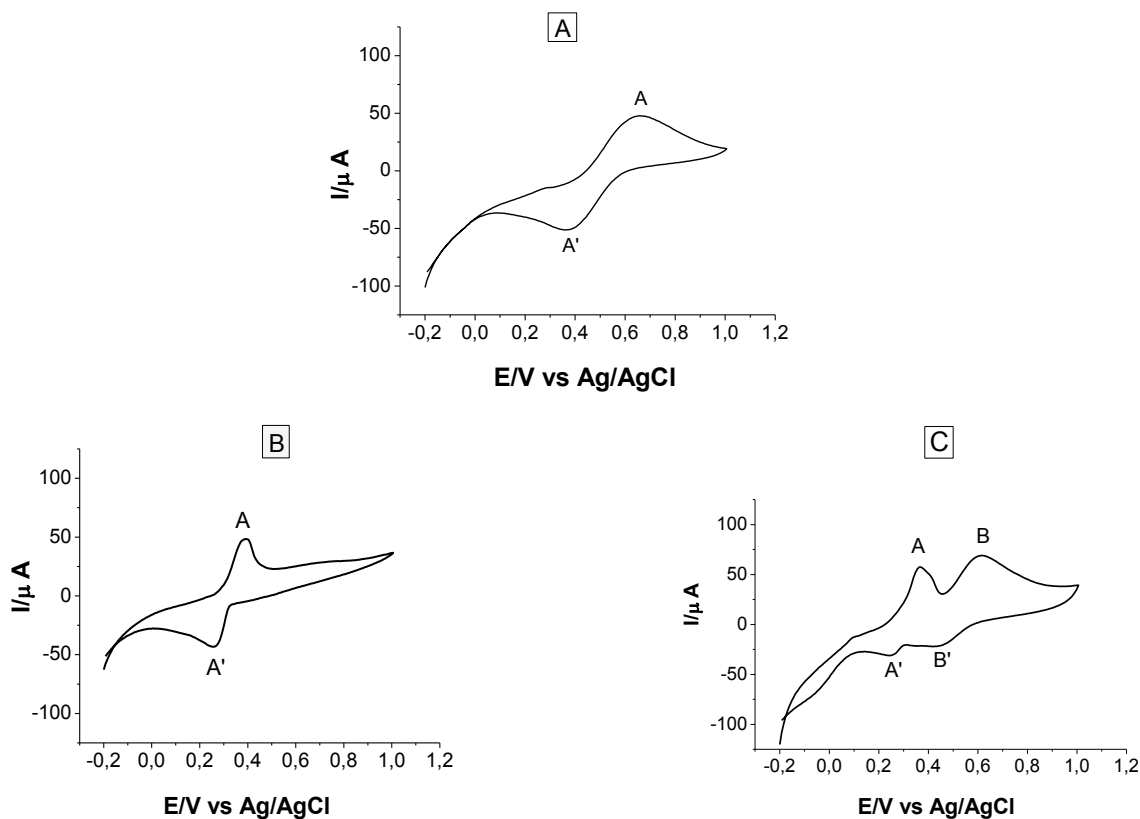


Figura 85: Voltamogramas cíclicos (a) do NTCs e das amostras An1Ag0,1Ac-- (b) e An1Ag0,005Ac-- (c), coletados em HNO_3 1 mol.L^{-1} , com velocidade de varredura de 10 mV^{-1} .

Como nos casos anteriores, esse conjunto de amostras, também foi sintetizado com tempo de 120h de reação e os resultados de caracterização novamente não mostraram modificações significativas.

Todas as técnicas de caracterizações, de uma maneira geral, realizadas em todos os grupos de amostras concordam entre si, frente aos resultados foi visto que as propriedades e características são totalmente alteradas com a modificação da concentração dos reagentes utilizados, entretanto o tempo de reação influencia muito pouco nos resultados finais.

Os resultados apresentados até aqui mostraram o desenvolvimento de uma rota inédita e de fácil execução para a obtenção de nanocompósitos compostos por NTCs, NPs de prata e PANI, rota que pode controlar a morfologia, características e propriedades do material formado com modificação na concentração dos reagentes utilizados na síntese.

5. CONCLUSÕES

Os objetivos inicialmente propostos foram atingidos com êxito. E assim, com os dados obtidos até o momento, tem-se as seguintes conclusões:

i) A rota de síntese proposta para obtenção de nanocompósitos formados por NTCs, NPs de prata e PANI foi utilizada com êxito;

ii) O tratamento com H_2O_2 utilizado para o desenvolvimento desse trabalho mostrou-se eficiente na remoção parcial das outras formas de carbono, mas não de todo ferro presente nos NTCs, entretanto, com a funcionalização das paredes dos NTCs, houve uma forte melhora na qualidade da dispersão dos mesmos no meio reacional, resultando em amostras mais homogêneas;

iii) A modificação na concentração dos reagentes resultou em amostras com características distintas;

iv) A presença dos NTCs nas reações é de fundamental importância, pois os produtos desejados não são formados na ausência dos mesmos, isto pode ter ocorrido devido à presença dos óxidos na cavidade dos NTCs que agiram como oxidantes adicionais na reação.

v) Os NTCs preenchidos com espécies de ferro são de fundamental importância na rota de síntese proposta, devido a presença dos óxidos presentes em sua cavidade, uma vez que a utilização de NTCs comerciais sem a presença de ferro não resultou na formação do nanocompósito desejado;

vi) Amostras produzidas na ausência do AgNO_3 resultaram em nanocompósitos compostos por NTCs e PANI, uma vez que os NTCs utilizados neste trabalho possuem os óxidos de ferro (Fe_2O_3 e Fe_3O_4) que também podem agir como agente oxidante para a polimerização da anilina.

6. TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos futuros podemos ainda propor as seguintes etapas:

- i) Finalização das análises de imagens de MET com a finalidade de se detalhar efeitos de morfologia resultantes em cada uma das modificações na rota sintética;
- ii) Realização de medidas de condutividade elétrica das amostras;
- iii) Iniciar os testes de utilização dos nanocompósitos obtidos, em intensificadores de eficiência de dispositivos fotovoltaicos e/ou utilização como bactericidas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - KOCH, C., Structural nanocrystalline materials: an overview, **Journal of Materials Science**, v.42, p. 1403-1414, 2007.
- [2] - ZARBIN, A. J. G., Química de (nano)materiais, **Química Nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.
- [3] - JOSÉ, N. M., PRADO, L. A. S. A., Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações, **Química Nova**, v. 28, p. 281-288, 2005.
- [4] - ARAKI, K., Estratégia supramolecular para a nanotecnologia, **Química Nova**, v.30, p. 1484-1490, 2007.
- [5] - ALEKSANDR, V. E., Mechanical properties of carbon nanostructures and related materials, **Physics-Uspekhi**, v. 50, p. 225, 2007.
- [6] - OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A simple two-phase route to silver nanoparticles/polyaniline structures, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p.17063-17069, 2006.
- [7] - OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZANCHET, D., ZARBIN, A. J. G., Influence of synthetic parameters on the size, structure and stability of dodecanethiol-stabilized silver nanoparticles, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 429-435. 2005.
- [8] - MALLICK, K., WITCOMB, M., SCURRELI, M. Polyaniline stabilized highly dispersed gold nanoparticle: an in-situ chemical synthesis route, **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 6189-6192, 2006.
- [9] - HUANG, L.-M., LIAO, W.-H., LING, H.-C., WEN. T.-C., Simultaneous synthesis of polyaniline nanofibers and metal (Ag and Pt) nanoparticles, **Materials Chemistry and Physics**, v .116, p. 474-478, 2009.
- [10] - NEELGUND, G.M., HREHOROVA, E., JOYCE, M., BLIZNYUK, V. Synthesis and characterization of polyaniline derivative and silver nanoparticle composites, **Polymer International**, v. 57, p. 1083-1089, 2008.
- [11] - WU, T.-M., LIN Y.-W., LIAO C.-S., Preparation and characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotube composites, **Carbon**, v. 43, p. 734-740, 2005.
- [12] - GARAI, A., NANDI, A. K., Multiwalled carbon nanotube/polyaniline thermoreversible gel composites, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1710-1716, 2009.

- [13] - GUO, L., PENG, Z., One-Pot Synthesis of Carbon Nanotube-Polyaniline-Gold Nanoparticle and Carbon Nanotube-Gold Nanoparticle Composites by Using Aromatic Amine Chemistry, **Langmuir**, v. 24, p. 8971-8975, 2008.
- [14] - IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p.56, 1991.
- [15] - BAUGHMAN, R.H., ZAKHIDOV, A. A., HEER, W. A., Carbon Nanotubes--the Route Toward Applications, **Science**, v. 297, p. 787-792, 2002.
- [16] - CHEUNG, C.L., Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, p. 2429-2433, 2002.
- [17] - DAI, H., Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1035-1044, 2002.
- [18] - INPIL, K. KANG, I., SCHULZ, M. J., KIM, J. H., SHANOV, V., SHI, D., A carbon nanotube strain sensor for structural health monitoring, **Smart Materials and Structures**, v. 15, p. 737, 2006.
- [19] - JORIO, A. PIMENTA, M. A., SOUZA, A. G., SAITO, R., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering, **New Journal of Physics**, v.5, p. 139, 2003.
- [20] - RUOFF, R.S., LORENTS, D. C., Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 33, p. 925-930, 1995.
- [21] - BARROS, E.B., JORIO, A., SAMSONIDZE, G. G., CAPAZ, R. B., SOUZA, A. G., MENDES J., DRESSELHAUS G., DRESSELHAUS M. S., Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 431, p. 261-302, 2006.
- [22] - O'CONNELL, M.J., **Carbon Nanotubes: properties and applications**, ed. C.T. Francis. 2006.
- [23] - DRESSELHAUS, M.S., DRESSELHAUS G., SAITO, R., Physics of carbon nanotubes, **Carbon**, v. 33, p. 883-891, 1995.
- [24] - DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., AVOURIS, P., **Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications**, ed. Springer, 2001.
- [25] - RAO, A.M., RICHTER, E., BANDOW, S., CHASE, B., EKLUND, P. C., WILLIAMS, K. A., FANG, S., SUBBASWAMY, K. R., MENON, M., THESS, A., SMALLEY, R. E., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS M. S., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, **Science**, v. 275, p. 187-191, 1997.

- [26] - XIE, S., LI, W., PAN, Z., CHANG, B., L., SUN, L., Mechanical and physical properties on carbon nanotube, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 61, p. 1153-1158, 2000.
- [27] - THOSTENSON, E.T., REN, Z., CHOU, T.-W., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, **Composites Science and Technology**, v. 61, p. 1899-1912, 2001.
- [28] - SALVETAT, J. P., BONARD J.-L., THOMSON, N. H., KULIK, A. J., FORRÓ, L., BENOIT, W., ZUPPIROLI, L., Mechanical properties of carbon nanotubes, **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, p. 255-260, 1999.
- [29] - YAKOBSON, B., AVOURIS, P., **Mechanical Properties of Carbon Nanotubes**, Ed, Springer Berlin / Heidelberg. p. 287-327, 2001.
- [30] - BERBER, S., KWON, Y-K., TOMÁNEK, D., Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 84, p. 4613-4616, 2001.
- [31] - KIM, P., SHI, L., MAJUMDAR, A., MC EUN, P. L., Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes, **Physical Review Letters**, v. 87, p. 215502, 2001.
- [32] - JIANWEI, C., TAHIR C., GODDARD, W. A., Thermal conductivity of carbon nanotubes, **Nanotechnology**, v. 11, p. 65, 2000.
- [33] - THESS, A., LEE, R., NIKOLAEV, P., DAI, H., PETIT, P., ROBERT, J., XU, C., LEE, Y. H., KIM, S. G., ANDREW G., COLBERT, D. T., SCUSERIA, G. E., TOMANEK, D., FISCHER, J. E., SMALLEY, R. E., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, **Science**, v. 273, p. 483-487, 1996.
- [34] - BASKARAN, D., MAYS, J. W., BRATCHER, M. S., Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes through Surface-Initiated Polymerization, **Angewandte Chemie**, v. 116, p. 2190-2194, 2004.
- [35] - BARAZZOUK, S., HOTCHANDANI, S., VINODGOPAL, K., KAMATET, P. V., Single-Wall Carbon Nanotube Films for Photocurrent Generation. A Prompt Response to Visible-Light Irradiation, **The Journal of Physical Chemistry**, v. 108, p. 17015-17018, 2004.
- [36] - CASTRUCCI, P., TOMBOLINI, F., SCARSELLI, M., SPEISER, E., GOBBO, S., RICHTER, W., CRESCENZI, M., DI OCIAIUTI, M., GATTO, E., VENANZI, M., Large photocurrent generation in multiwall carbon nanotubes, **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 253107-3, 2006

- [37] - COLOMER, J.F., STEPHAN C., LEFRANT, S., TENDELOO, G. V., WILLEMS, I., KONYA, Z., FONSECA, A., LAURENT, C., NAGY, J. B., Large-scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) method, **Chemical Physics Letters**, v. 317, p. 83-89, 2000.
- [38] - MAURON, P., EMMENEGGER, C., ZU"TTTEL, A., NU"TZENADEL, C., SUDAN, P., SCHLAPBACH, L., Synthesis of oriented nanotube films by chemical vapor deposition, **Carbon**, v. 40, p. 1339-1344, 2002.
- [39] - SCHNITZLER, M. C., OLIVEIRA, M. M., UGARTE, D., ZARBIN, A. J. G., One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors, **Chemical Physics Letters**, v. 381, p.541-548, 2003.
- [40] - LEE, C.J., PARK, J., KANG, S. Y., LEE, J. H., Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes, **Chemical Physics Letters**, v. 326, p. 175-180, 2000.
- [41] - FAN, S., CHAPLINE, M. G., FRANKLIN, N. R., TOMBLER, T. W., CASSELL, A. M., DAI, H., Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties, **Science**, v. 283, p. 512-514, 1999.
- [42] - SEN, R., GOVINDARAJ, A., RAO, C. N. R., Carbon nanotubes by the metallocene route, **Chemical Physics Letters**, v.267, p. 276-280, 1997.
- [43] - SATISHKUMAR, B.C., GOVINDARAJ, A., SEN, R., RAO, C. N. R., Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures, **Chemical Physics Letters**, v. 293, p. 47-52, 1998.
- [44] - HOU, P.-X., LIU, C., CHENG, H.-M., Purification of carbon nanotubes, **Carbon**, v.46, p. 2003-2025, 2008.
- [45] - CHIANG, I.W., BRINSON, B. E., SMALLEY, R. E., MARGRAVE, J. L., HAUGE, R. H., Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 1157-1161, 2001.
- [46] - HERBST, M. H., MACÊDO, M. I. F., ROCCO A. M., Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, v.27, p. 986-992, 2004.
- [47] - AVOURIS, P., CHEN, Z., PEREBEINOS, V., Carbon-based electronics, **Nature Nanotechnology**, 2007, V. 2, p. 605-615, 2007.

- [48] - MARTEL, R., SCHMIDT, T., SHEA, H. R., HERTEL, T., AVOURIS, PH., Single and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors, **Applied Physics Letters**, v. 73, p. 2447-2449, 1998.
- [49] - ROCHA, A.R., ROSSI, M., FAZZIO, A., SILVA, A. J. R., Designing Real Nanotube-Based Gas Sensors, **Physical Review Letters**, v. 100, p. 176803, 2008.
- [50] - ABALYAEVA, V., ABALYAEVA, V. V., VERSHININ N. N., SHULGA, Y. M., EFIMOV O. N., The composites of polyaniline with multiwall carbon nanotubes: Preparation, electrochemical properties, and conductivity, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, p. 1266-1275, 2009.
- [51] - FENG, W., BAI, X. D., LIAN, Y. Q., LIANG, J., WANG, X. G., YOSHINO, K., Well-aligned polyaniline/carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization, **Carbon**, v. 41, p. 1551-1557, 2003.
- [52] - YU, Y., CHE, B., SI, Z., LI, L., CHEN, W., XUE, G., Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion, **Synthetic Metals**, v. 150, p. 271-277, 2005.
- [53] - XIN, H., WOOLLEY A. T., DNA-Templated Nanotube Localization, **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 8710-8711, 2003.
- [54] - CADEK, M., COLEMAN, J. N., BARRON, V. K., HEDICKE, K., BLAU, W. J., Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites, **Applied Physics Letters**, v. 81, p. 5123-5125, 2002.
- [55] - ACHARYA, H., SUNG J., SHIN, H., PARK, S-Y., MIN, B. G., PARK, C., Deposition of silver nanoparticles on single wall carbon nanotubes via a self assembled block copolymer micelles, **Reactive and Functional Polymers**, v. 69, p. 552-557, 2009.
- [56] - CHOI, S. K., CHUN, K.-Y., LEE, S.-B., Selective decoration of silver nanoparticles on the defect sites of single-walled carbon nanotubes, **Diamond and Related Materials**, v. 18, p. 637-641, 2009.
- [57] - SHI, Y., YANG, R., YUET, P. K., Easy decoration of carbon nanotubes with well dispersed gold nanoparticles and the use of the material as an electrocatalyst, **Carbon**, v. 47, p. 1146-1151, 2009.
- [58] - WINNISCHOFER, H., ROCHA, T. C. R., NUNES, W. C., SOCOLOVSKY, L. M., KNOBEL, M., ZANCHET, D., Chemical Synthesis and Structural Characterization of Highly Disordered Ni Colloidal Nanoparticles, **ACS Nano**, v. 2, p. 1313-1319, 2008.

- [59] - CUSHING, B.L., KOLESNICHENKO, V. L., O'CONNOR C. J., Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles, **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.
- [60] - RODRIGUEZ, S. L., BLANCO, M. C., LOPEZ, Q. M. A., Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 9683-9688, 2000.
- [61] - CASTRO, E. G., SALVATIERRA, R. V., SCHREINER, W. H., OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Dodecanethiol-Stabilized Platinum Nanoparticles Obtained by a Two-Phase Method: Synthesis, Characterization, Mechanism of Formation, and Electrocatalytic Properties, **Chemistry of Materials**, p. 360-370, v. 22, 2010.
- [62] - CASTRO, E.G., Nanopartículas de Platina e seus Nanocompósitos com Nanotubos e Outras Formas de Carbono: Preparação, Caracterização e Propriedades, **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.
- [63] - BOUROPOULOS, N. C., KOUTSOUKOS, P. G., Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, **Journal of Crystal Growth**, v. 231, p. 381-388, 2000.
- [64] - PILLAI, Z. S., KAMAT, P. V., What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 945-951, 2003.
- [65] - OLIVEIRA, M. M., Nanopartículas de Prata e seus Nanocompósitos com Polianilina: Síntese, Caracterização e Propriedades, **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.
- [66] - BRUST, M. M. W., BETHELL D., SCHIFFRIN, D. J., WHYMAN, R., Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, **The Journal Chemical Society**, v. 147, 1994.
- [67] - COUTO, G.G., KLEIN, J. J., SCHREINER, W. H., MOSCA, D. H., OLIVEIRA, A. J. A., ZARBIN, A. J. G., Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: Synthesis, characterization, and magnetic properties, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 311, p. 461-468, 2007.
- [68] - KIM, F., SONG, J. H., YANG, P., Photochemical Synthesis of Gold Nanorods, **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, p. 14316-14317, 2002.
- [69] - LIZ-MARZÁN, L.M., Nanometals: Formation and color, **Materials Today**, v. 7, p. 26-31, 2004.

- [70] - EL-NOUR, K. M. M. A., EFTAIHA A., AL-WARTHAN, A., AMMAR, R. A. A., Synthesis and applications of silver nanoparticles, **Arabian Journal of Chemistry**, v. 3, p. 135-140, 2010.
- [71] - FARIA, D. L. A., TEMPERINI, M.L.A., SALA, O., Vinte anos de efeito SERS, **Química Nova**, v. 22, p. 541-552, 1999.
- [72] - GRASSIAN, V.H., When Size Really Matters: Size-Dependent Properties and Surface Chemistry of Metal and Metal Oxide Nanoparticles in Gas and Liquid Phase Environments, **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18303-18313, 2008.
- [73] - PRADEEP, T. ANSHUP, Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review, **Thin Solid Films**, v. 517, p. 6441-6478, 2009.
- [74] - HEATH, J. R., KNOBLER, C. M., LEFF, D. V., Pressure/Temperature Phase Diagrams and Superlattices of Organically Functionalized Metal Nanocrystal Monolayers: The Influence of Particle Size, Size Distribution, and Surface Passivant, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, p. 189-197, 1997.
- [75] - KORGEL, B.A., FULLAM, S., CONNOLLY, S., FITZMAURICE, D., Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered “Soft Spheres”, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, p. 8379-8388, 1998.
- [76] - MAZEIKIENE, R., NIAURA, G., A. MALINAUSKAS, A., In situ Raman spectroelectrochemical study of electrocatalytic processes at polyaniline modified electrodes: Redox vs. metal-like catalysis, **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1021–1026, 2005.
- [77] - BAIBARAC, M., COCHET, M., LAPKOWSKI, M., MIHUT, L., LEFRANT, S., BALTOG, I., SERS spectra of polyaniline thin films deposited on rough Ag, Au and Cu. Polymer film thickness and roughness parameter dependence of SERS spectra., **Synthetic Metals**, v. 96, p. 63-70, 1998.
- [78] - LIU,T., TANG, H. Q., CAI, X. M., ZHAO, J., LI, D. J., LI, R., SUN, X. L., A study on bactericidal properties of Ag coated carbon nanotubes, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 264, p. 282-286, 2007.
- [79] - LI, M-G., SHANG, Y-J., GAO, Y-C., WANG, G-F., FANG, B., Preparation of novel mercury-doped silver nanoparticles film glassy carbon electrode and its application for electrochemical biosensor, **Analytical Biochemistry**, v. 341, p. 52-57, 2005.
- [80] - LI, W., JIA, Q. X. JIA, WANG, H.-L., Facile synthesis of metal nanoparticles using conducting polymer colloids, **Polymer**, v. 47, p. 23-26, 2006.

- [81] - JING, S., XING, S., YU, L., WU, Y., ZHAO, C., Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid, **Materials Letters**, v. 61, p. 2794-2797, 2007.
- [82] - RUBEN, J. M., ELECHIGUERRA, J. L., CAMACHO, A., KATHERINE HOLT, K., KOURI, J. B., RAMIREZ, J. T., MIGUEL JOSE YACAMAN, M. J., The bactericidal effect of silver nanoparticles, **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346, 2005.
- [83] - MAIA, D.J., PAOLI, M. A., ALVES, O, L., ZARBIN, A. J. G., NEVES, S., Síntese de polímeros condutores em matrizes sólidas hospedeiras, **Química Nova**, v. 23, p. 204-215, 2000.
- [84] - KUMAR, D., SHARMA, R.C., Advances in conductive polymers, **European Polymer Journal**, v. 34, p. 1053-1060, 1998.
- [85] - MACDIARMID, A.G., Synthetic metals: a novel role for organic polymers, **Synthetic Metals**, v. 125, p. 11-22, 2001.
- [86] - FAEZ, R., REZENDE, M. C., MARTIN, I. M., PAOLI, M. A., Polímeros condutores intrínsecos e seu potencial em blindagem de radiações eletromagnéticas, **Polímeros**, v. 10, p. 130-137, 2000.
- [87] - CHANDRASEKHAR, P., ZAY, B. J., MCQUEENEY T., BIRUR, G. C., SITARAM, V., MENON, R., COVIELLO, M., ELSENBAUMER, R. L., Physical, chemical, theoretical aspects of conducting polymer electrochromics in the visible, IR and microwave regions, **Synthetic Metals**, v. 155, p. 623-627, 2005.
- [88] - ARMES, S.P., ALDISSI, M., HAWLEY, M., BEERY, J. G., GOTTESFELD, S., Morphology and structure of conducting polymers, **Langmuir**, v. 7, p. 1447-1452, 1991.
- [89] - GERARD, M., CHAUBEY, A., MALHOTRA, B. D., Application of conducting polymers to biosensors, **Biosensors and Bioelectronics**, v. 17, p. 345-359, 2002.
- [90] - PRON, A., RANNOU, P., Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors, **Polymer Science**, v. 27, p. 135-190, 2002.
- [91] - FISHER, A.J., HAYES, W., WALLACE, D. S., Polarons and solitons, **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 1, p. 5567, 1989.
- [92] - BREDAS, J.L., STREET, G. B., Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers, **Accounts of Chemical Research**, v. 18, p. 309-315, 1985.
- [93] - SU, W.P., SCHRIEFFER, J. R., HEEGER, A. J., Soliton excitations in polyacetylene, **Physical Review B**, v. 22, p. 2099, 1980.

- [94] - LOMBA, B.S., Nanocompósitos de polímeros condutores e nanotubos de carbono e sua aplicação em células solares orgânicas, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Estadual de Campinas, Sao Paulo, 2007.
- [95] - LETHEBY, H., On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline, **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p 161, 1862.
- [96] - GREEN, A. E. W., Aniline-black and allied compounds. Part I, **Journal of the Chemical Society**, v. 15, p. 161, 1910.
- [97] - SOARES, B.G., AMORIM, G. S., SOUZA, F. G., OLIVEIRA, M. G., SILVA, J. E. P., The in situ polymerization of aniline in nitrile rubber, **Synthetic Metals**, v. 156, p. 91-98, 2006.
- [98] - MACDIARMID, A.G., CHIANG, J. C., RICHTER, A. F., EPSTEIN, A. J., Polyaniline: a new concept in conducting polymers, **Synthetic Metals**, v. 18, p. 285-290, 1987.
- [99] - KANG, E.T., NEOH, K. G., TAN, K. L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277-324, 1998.
- [100] - GOSPODINOVA, N., TERLEMEZYAN, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline, **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 1443-1484, 1998.
- [101] - GENIÈS, E.M., LAPKOWSKI, M., PENNEAU, J. F., Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 249, p. 97-107, 1988.
- [102] - BARROS, R.A., AZEVEDO, W. M., AGUIAR, F. M., Photo-induced polymerization of polyaniline, **Materials Characterization**, v. 50, p. 131-134, 2003.
- [103] - BERNARD, M.C., GOFF, H.-LE. A., Quantitative characterization of polyaniline films using RAMAN spectroscopy: I: Polaron lattice and bipolaron, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 595-603, 2006.
- [104] - DELVAUX, M., DUCHET, STAVAUX, P-Y., LEGRAS, R., CHAMPAGNE, S. D., Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline micro- and nano-tubules, **Synthetic Metals**, v. 113, p. 275-280, 2000.
- [105] - BERNARD, M.C., GOFF, H.-LE., Quantitative characterization of polyaniline films using Raman spectroscopy: II. Effects of self-doping in sulfonated polyaniline, **Electrochimica Acta**, v. 52, p. 728-735, 2006.

- [106] - MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A. J., Secondary doping in polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 69, p. 85-92, 1995.
- [107] - KAROL, P. K., KUMAR, K. K. S., GEETHA S., TRIVEDI D. C., Effect of dopants on electron localization length in polyaniline, **Synthetic Metals**, v. 139, p. 191-200, 2003.
- [108] - KANG, E. T., NEOH, K. G., TAN, K. L., Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states, **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 277-324, 1998.
- [109] - YUE, J., EPSTEIN, A. J., Synthesis of self-doped conducting polyaniline, **Journal of the American Chemical Society**, v. 112, p. 2800-2801, 1990.
- [110] - SYED, A. A., DINESAN, M. K., Review: polyaniline – a novel polymeric material, **Talanta**, v. 38, p. 815, 1991.
- [111] - WEI, Y., TANG, X., SUN, Y., FOCKE, W. W., A study of the mechanism of aniline polymerization, **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 27, p. 2385, 1989.
- [112] - SALVATIERRA, R.V., "Nanocompósitos de Polianilina e Nanotubos de Carbono por Polimerização Interfacial". **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- [113] - BREITENBACH, M., HECKNER, K. H., Studies on the kinetics of the anodic oxidation of aniline in acetonitrile using a rotating platinum electrode, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.29, p. 309-323, 1971.
- [114] - SALVATIERRA, R. V., M. M. OLIVEIRA, ZARBIN A. J. G., One-Pot Synthesis and Processing of Transparent, Conducting, and Freestanding Carbon Nanotubes/Polyaniline Composite Films, **Chemistry of Materials**, v. 22, p. 5222–5234, 2010.
- [115] - JIMÉNEZ, P., CASTELL, P., SAINZ, R., ANSÓN, A., MARTÍNEZ, M. T., BENITO, A. M., MASER, W. K., Carbon Nanotube Effect on Polyaniline Morphology in Water Dispersible Composites, **Journal Physical Chemistry B**, v. 114, p. 1579-1585, 2010.
- [116] - BO, G., FU, Q., LINGHAO, S., CHANGZHOU, Y., XIAOGANG, Z., Preparation and electrochemical properties of polyaniline doped with benzenesulfonic functionalized multiwalled carbon nanotubes, **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2311-2318, 2010.
- [117] - STEJSKAL, J., TRCHOVÁ, M., KOVÁROVÁ, J., BROZOVÁ, L., PROKES, J., The reduction of silver nitrate with various polyaniline salts to polyaniline–silver composites, **Reactive & Functional Polymers**, v. 69, p. 86-90, 2009.

- [118] - BOBER, P., STEJSKAL, J., TRCHOVÁ, M., HROMÁDKOVÁ, J., PROKES, J., Polyaniline-coated silver nanowires, **Reactive & Functional Polymers**, v. 70, p. 656-662, 2010.
- [119] - KONG, L., LU, X., ZHANG, W., MACDIARMID, A., G., Facile synthesis of multifunctional multiwalled carbon nanotubes/Fe₃O₄ nanoparticles/polyaniline, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 628-632, 2008.
- [120] - XU, Y., LIN, S., PENG, X., LUO, W-A., GAL, J-Y., DAI L., In situ chemical fabrication of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites as supports of Pt for methanol electrooxidation, **Science China Chemistry**, v. 53, p. 2006-2014, 2010.
- [121] - OLIVEIRA, M. M., ZARBIN, A. J. G., Carbon Nanotubes Decorated with both Gold Nanoparticles and Polythiophene, **Journal Physical Chemistry C**, v. 112, p. 18783–1878, 2008.
- [122] - ZHAO, X. L.; OHKOHCHI, M.; INOUE, S.; SUZUKI, T.; KADOYA, T.; ANDO, Y., Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes prepared by electric arc discharge, **Diamond and Related Materials**, v.15, 2006.
- [123] - JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, 1995.
- [124] - NEMANICH, R. J., SOLIN, S. A., First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, **Physical Review B**, v. 20, p.392, 1979.
- [125] - DRESSELHAUS, M. S., DRESSELHAUS, G., SAITO, R., JORIO, A., Raman spectroscopy of carbon nanotubes, **Physics Reports**, v. 409, p. 47-99, 2005.
- [126] - FARIA, D. L.A.D., SILVA, S. V., OLIVEIRA, M. T. D., Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, **Journal Raman Spectroscopic.**, v. 28, p.873-878, 1997.
- [127] - LIU, J., ZUBIRI, M. R., VIGOLO, B., DOSSOT, M., FORT, Y., EHRHARDT, J.-J., EDWARD MCRAE, E., Efficient microwave-assisted radical functionalization of single-wall carbon nanotubes, **Carbon**, v. 45, p. 885-891, 2007.
- [128] - MACKENZIE, K., DUNENS, O., HARRIS, A. T., A review of carbon nanotube purification by microwave assisted acid digestion, **Separation and Purification Technology**, v. 66, p. 208-222, 2009.
- [129] - DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 46, p.833-840, 2008.

- [130] – YOON, W-J., JUNG, K-Y., LIU, J., DURAISAMY, T., REVUR, R., TEIXEIRA, F. L., SENGUPTA, S., BERGER, P. R., Plasmon-enhanced optical absorption and photocurrent in organic bulk heterojunction photovoltaic devices using self-assembled layer of silver nanoparticles, **Solar Energy Materials and Solar cells**, v. 94, p. 128-132, 2010.
- [131] - BLINOVA, N. V., STEJSKAL, J., TRCHOVÁ, M., SAPURINA, I., MARJANOVIĆ, G. C., The oxidation of aniline with silver nitrate to polyaniline-silver composites, **Polymer**, v. 50, p. 50-56, 2009.
- [132] - LI, C-C., LIN, J-L., HUANG, S-J., LEE, J-T., CHEN, C-H., A new and acid-exclusive method for dispersing carbon multi-walled nanotubes in aqueous suspensions, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297 p. 275–281, 2007.
- [133] - MILLEN, R. P., FARIA, D. L. A., TEMPERINI, M. L. A., Modelos para dispersão raman em polímeros conjugados, **Química Nova**, v. 28, p. 289-295, 2005.
- [134] - SANT'ANA, A. C., CORIO, P., TEMPERINI, M. L. A., O efeito SERS na análise de traços: o papel das superfícies nanoestruturadas, **Química Nova**, v. 29, p. 805-810, 2006.
- [135] – IZUMI, C. M. S., BRITO, H. F., FERREIRA, A. M. D. C., CONSTANTINO, V. R. L., TEMPERINI, M. L. A., Spectroscopic investigation of the interactions between emeraldine base polyaniline in Eu (III) ions, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 377-384, 2009.
- [136] – NASCIMENTO, G. M., TEMPERINI, M. L. A., Studies on the resonance Raman spectra of polyaniline obtained with near-IR excitation, **Journal Raman Spectroscopic**, v. 39, p. 772-778, 2008.
- [137] – DRURY, A., CHAURE, S., KROLL, M., NICOLOSI, V., CHAUREN, N., BLAU, W., Fabrication and Characterization of Silver/Polyaniline Composite Nanowires in Porous Anodic Alumina, **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 4252-4258, 2007.
- [138] – SEDENKOVÁ, I., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water - FTIR and Raman spectroscopic studies, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 2147-2157, 2008.
- [139] - SILVA, J. E, P., FARIA, D. L. A., TORRESI, S. I. C., TEMPERINI, M. L. A., Influence of Thermal Treatment on Doped Polyaniline Studied by Resonance Raman Spectroscopy, **Macromolecules**, v. 33, p. 3077-3083, 2000.

- [140] - DRURY, A., CHAURE, S., KROLL, M., NICOLOSÍ, V., CHAURE, N., BLAU., W. J., Fabrication and Characterization of Silver/Polyaniline Composite Nanowires in Porous Anodic Alumina, **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 4252-4258, 2007.
- [141] – TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., The reduction nitrate to metallic silver inside polyaniline nanotubes and on oligoaniline microspheres, **Synthetic Metals**, v. 160, p. 1479-1486, 2010.
- [142] – NASCIMENTO, G., M., CONSTANTINO, V. R. L., LANDERS, R., TEMPERINI, M. L. A., Spectroscopic characterization of polyaniline formed in the presence of montmorillonite Clay, **Polymer**, v. 47, p. 6131-6139, 2006.
- [143] - MARKOVIC, G. M., MATISONS, J. G., CERVINI, R., SIMON, G. P., FREDERICKS, P. M., Synthesis of New Polyaniline/Nanotube Composites Using Ultrasonically Initiated Emulsion Polymerization, **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 6258-6265, 2006.
- [144] - MARJANOVIĆ, G. C., G., TRCHOVÁ, M., STEJSKAL, J., The chemical oxidative polymerization of aniline in water: Raman spectroscopy, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, p. 1375-1387, 2008.
- [145] - TAGOWSKA, M., PALYS, B., JACKOWSKA, K., Polyaniline nanotubules--anion effect on conformation and oxidation state of polyaniline studied by Raman spectroscopy, **Synthetic Metals**, v. 142, p. 223-229, 2004.
- [146] - OLIVEIRA, M. M., CASTRO, E. G., CANESTRARO, C. D., ZANCHET, D., UGARTE, D., ROMAN, L. S., ZARBIN, A. J. G., A Simple Two-Phase Route to Silver Nanoparticles/Polyaniline Structures, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 17063-17069, 2006.
- [147] - KIM, U. J., FURTADO, C. A., LIU, X., CHEN, G., EKLUND, P. C., Raman and IR Spectroscopy of Chemically Processed Single-Walled Carbon Nanotubes, **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 15438-15445, 2005.
- [148] - REDDY, K. R., SIN, B. C., RYU, K. S., KIM, J.-C., CHUNG, H., LEE, Y., Conducting polymer functionalized multi-walled carbon nanotubes with noble metal nanoparticles: Synthesis, morphological characteristics and electrical properties, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 595-603, 2009.
- [149] - GAO, Y., SHAN, D., CAO, F., GONG, J., LI, X., MA, H., SU, Z., QU, L., Silver/Polyaniline Composite Nanotubes: One-Step Synthesis and Electrocatalytic Activity

- for Neurotransmitter Dopamine, **The Journal Physical Chemistry C**, v. 113, p. 15175-15181, 2009.
- [150] - FENG, W., BAI, X. D., LIAN, Y.Q., LIANG, J., WANG, X.G., YOSHINO, K., Well-aligned polyaniline/ carbon-nanotube composite films grown by in-situ aniline polymerization, **Carbon**, v. 41, p. 1551-1557, 2003.
- [151] - YU, Y., CHE, B., SI, Z., LI, L., CHEN, W., XUE, G., Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion, **Synthetic Metals**, v. 150, p. 271-277, 2005.
- [152] - AFZAL, A. B., NAKHTAR, M. J., NADEEM, M., AHMAD, M., HASSAN, M. M., YASIN, T., MEHMOOD, M., Structural and electrical properties of polyaniline/silver nanocomposites, **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 42, 2009.
- [153] - CHOUDHURY, A., Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity, **Sensors and Actuators B**, v. 128, p. 318-325, 2009.
- [154] - KHANNA, P. K., SINGH, N., CHARAN, S., VISWANATH, A. K., Synthesis of Ag/polyaniline nanocomposite via an in situ photo-redox mechanism, **Materials Chemistry and Physics**, v. 92, p. 214-219, 2005.
- [155] - NOSSOL, E., ZARBIN, A. J. G., Carbon paste electrodes made from novel carbonaceous materials: Preparation and electrochemical characterization, **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 582-589, 2008.
- [156] - CEPRIÁ G., USÓN, A., PÉREZ-ARANTEGUI, J., CASTILLO, J.R., Identification of iron(III) oxides and hydroxy-oxides by voltammetry of immobilised microparticles, **Analytica Chimica Acta**, v. 477, p.157–168, 2003.
- [157] - ABALYAEVA, V. V., VERSHININ, N. N., SHUL'GA, Y. M., EFIMOV, O. N., The Composites of Polyaniline with Multiwall Carbon Nanotubes: Preparation, Electrochemical Properties, and Conductivity, **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 45, p. 1266-1275, 2009.
- [158] – MATTOSSO, L. H. C., Polianilinas: síntese, estruturas e propriedades, **Química nova**, v. 14, p. 388-399, 1996.
- [159] – LAPKOWSKI, M., BERRADA, K., QUILLARD, S., LOUARN, G., LEFRANT, S., PRON, A., Electrochemical Oxidation of Polyaniline in Nonaqueous Electrolytes: “In Situ” Raman Spectroscopic Studies, **Macromolecules**, v. 28, p.1233-1238, 1995.
- [160] - RODRIGUES, M. A., DE PAOLI, M.-A., Electrochemical properties of chemically prepared poly(aniline), **Synthetic Metals**, v. 43, p.2957-2962, 1991.

- [161] - BOUAZZA, S., ALONZO, V., HAUCHARD, D., Synthesis and characterization of Ag nanoparticles-polyaniline composite powder material, **Synthetic Metals**, v. 159, p. 1612-1619, 2009.
- [162] - WAG, G-F., LI, M-G., GAO, Y-C., FANG, B., Amperometric Sensor Used for Determination of Thiocyanate with a Silver Nanoparticles Modified Electrode, **Sensors**, v.4, p. 147-155, 2004.
- [163] - NASCIMENTO, G. M., CONSTANTINO, V. R. L., LANDERS, R., TEMPERINI, M. L. A., Aniline Polymerization into Montmorillonite Clay: A Spectroscopic Investigation of the Intercalated Conducting Polymer, **Macromolecules**, v. 37, p. 9373-9385, 2004.
- [164] - REDDY, K. R., LEE, K. P., GOPALAN, A. I., Self-assembly approach for the synthesis of electro-magneticfunctionalized Fe₃O₄/polyaniline nanocomposites: Effect of dopant on the properties, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 320 p. 49–56, 2008.
- [165] - STEJSKAL, J., TRCHOVA, M., KOVAROVA, J, JAN PROKES, J., OMASTOVA, M., Polyaniline-coated cellulose fibers decorated with silver nanoparticles, **Chemical Papers**, v. 62, p. 181–186, 2008.
- [166] - BOBER, P., TRCHOVÁ, M., PROKES, J., VARGA, M., STEJSKAL, J., Polyaniline–silver composites prepared by the oxidation of aniline with silver nitrate in solutions of sulfonic acids, **Electrochimica Acta**, 2010.
- [167] - NASCIMENTO, G. M., SILVA, C. H. B., TEMPERINI, M. L. A., Spectroscopic characterization of the structural changes of polyaniline nanofibers after heating, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 291-297, 2008.
- [168] – MU, S., KAN, J., Energy density and IR spectra of polyaniline synthesized electrochemically in the solutions of strong acids, **Synthetic Metals**, v. 98, p. 55-58, 1998.
- [169] - GAO, B., FU, Q., SU, L., YUAN, C., ZHANG, X., Preparation and electrochemical properties of polyaniline doped with benzene sulfonic functionalized multi-walled carbon nanotubes, **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 2311–2318, 2010.
- [170] - MALINAUSKAS, A., BRON, M., HOLZE, R., Electrochemical and Raman spectroscopic studies of electrosynthesized copolymers and bilayer structures of polyaniline and poly(o-phenylenediamine), **Synthetic Metals**, v. 92, p. 127-137, 1998.